PREPARATYKA ORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

WYDANIE II

WARSZAWA 1972

WOWY ZAKŁAD WYDAWNICTW LEKARSKICH

Redaktor odpowiedzialny:
mgr farm. Maria Dziak

Redaktor techniczny:
Czesław Lisiok

Korektor:
mgr Magdalena Węsierska

Okładkę projektowała:
Jadwiga Iwaszkiewicz

W 18162

PAŃSTWOWY ZAKŁAD WYDAWNICTW LEKARSKICH — WARSZAWA 1972
Wydanie II. Nakład 6000 + 250 egz. Objętość a. w. 28,4 = a. d. 24,25. Papier
druk. kl. V, g 70 format 70 × 100/16. Oddano do składania 3. IV. 1971 r.
Podpisano do druku 3 dek ukończono w styczniu 1972 r. Zam. 71/K/71. C-18.
CIESZYŃSKA DRUKARNIA WYDAWNICZA — CIESZYN, ULICA POKOJU 1
Cena zł 30.

PRZEDMOWA

Drugie wydanie podręcznika „Preparatyka organicznych związków chemicznych" zawiera w stosunku do wydania pierwszego szereg zmian i uzupełnień.

W części ogólnej poza usunięciem nieścisłości wprowadzono dwa nowe rozdziały: „Szkło laboratoryjne zaopatrzone w szlify" oraz „Chromatografia cienkowarstwowa", z uwagi na coraz szersze rozpowszechnianie się tej metody w laboratoriach chemicznych. Ponadto zmieniono niektóre rysunki zestawów aparatury na bardziej praktyczne i nowoczesne, dodano wiele nowych rycin, szczególnie w zakresie zestawów do chromatografii cienkowarstwowej i do pracy w skali półmikro.

W części szczegółowej zmieniono w dość znacznym stopniu dobór preparatów, tak aby ilustrowały one podstawowe procesy jednostkowe i typowe syntezy generalne. Odtwarzalność przepisów preparatywnych i podane wydajności zostały ponownie sprawdzone przez współpracowników dydaktyczno-naukowych Katedry.

Wprowadzono ponadto po raz pierwszy syntezy w skali półmikro, wskazane zarówno względami dydaktycznymi, jak i potrzebami oszczędnej gospodarki chemikaliami.

Nauczenie studenta operowania małymi ilościami substancji, daje przygotowanie do późniejszej pracy badawczej, a przede wszystkim do prac analitycznych, w zakresie których identyfikacja wymaga przygotowania pochodnych w skali centygramowej.

Współpracownikom Katedry Chemii Organicznej — doc. dr Marii Królikowskiej, doc. dr. Jerzemu Sykulskiemu, dr Lucynie Pijewskiej, dr. Krzysztofowi Kostce, dr. Janowi Bartoszewskiemu, dr. Jerzemu Kameckiemu, mgr Władysławie Karczewskiej, mgr. Włodzimierzowi Basińskiemu pragnę podziękować za pomoc w przygotowaniu niniejszego wydania.

Zofia Jerzmanowska

SPIS TREŚCI

CZĘŚĆ OGÓLNA

Rozdział 1

Sprzęt laboratoryjny i podstawowe czynności laboratoryjne 11
1.1. Szkło laboratoryjne 11
1.2. Oczyszczenie i suszenie szkła 14
1.3. Krojenie i gięcie szkła 15
1.4. Używanie korków, borowanie 16
1.5. Ogrzewanie 17
1.6. Chłodzenie 19
1.7. Typowe zestawy aparatury z zastosowaniem mieszania 21
1.8. Wytrząsanie 25
1.9. Szkło laboratoryjne zaopatrzone w szlify 26
1.10. Kalibrowanie termometrów 29
1.11. Podstawowe zasady ostrożności w pracy laboratoryjnej oraz udzielanie pierwszej pomocy 31
1.11.1. Zachowanie się w czasie pożaru 34
1.11.2. Porażenie prądem elektrycznym 34
1.11.3. Skaleczenia 35
1.11.4. Oparzenia 35
1.11.5. Zatrucia 36

Rozdział 2

2.1. Oczyszczanie związków organicznych 40
2.1.1. Destylacja 40
2.1.1.1. Oznaczanie temperatury wrzenia w skali mikro 48
2.1.1.2. Destylacja frakcyjna 49
2.1.1.3. Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem 57
2.1.2. Sublimacja 82
2.1.3. Destylacja z parą wodną 86
2.1.4. Krystalizacja 91
2.1.4.1. Wybór właściwego rozpuszczalnika do krystalizacji 95
2.1.4.2. Wykonanie krystalizacji 96
2.1.4.3. Trudności spotykane podczas krystalizacji 102
2.1.4.4. Suszenie osadów 104
2.1.4.5. Krystalizacja w atmosferze obojętnego gazu 108
2.1.5. Ekstrakcja rozpuszczalnikami 108
2.1.5.1. Ekstrakcja z płynów 109
2.1.5.2. Ekstrakcja ciągła płynów i substancji stałych 115
2.1.5.3. Ekstrakcja substancji stałych 117
2.1.5.4. Ekstrakcja rozpuszczalnikami polarnymi 119
2.1.6. Suszenie roztworów 120
2.1.6.1. Środki suszące 121
2.1.6.2. Suszenie drogą destylacji 127

2.1.7. Chromatografia kolumnowa . . . 132
2.1.7.1. Zestawy do chromatografii . . . 135
2.1.7.2. Adsorbenty . . . 137
2.1.7.3. Napełnianie kolumny . . . 138
2.1.7.4. Wybór rozpuszczalnika i płynów wymywających . . . 139
2.1.7.5. Rozwijanie i wymywanie chromatogramu . . . 140
2.1.7.6. Wykonanie adsorpcji chromatograficznej . . . 143
2.1.8. Chromatografia cienkowarstwowa . . . 143
2.1.8.1. Wykonanie chromatografii . . . 145
2.1.9. Temperatura topnienia . . . 147
2.1.9.1. Mieszaniny eutektyczne . . . 148
2.1.9.2. Oznaczanie temperatury topnienia . . . 152
2.1.10. Oczyszczanie i suszenie najczęściej stosowanych rozpuszczalników . . . 154
2.1.10.1. Oczyszczanie i suszenie eteru . . . 155
2.1.10.2. Alkohol etylowy bezwodny . . . 157
2.1.10.3. Alkohol metylowy bezwodny . . . 157
2.1.10.4. Aceton . . . 157
2.1.10.5. Benzen . . . 158
2.1.10.6. Chloroform . . . 159
2.1.10.7. Czterochlorek węgla . . . 159
2.1.10.8. Kwas octowy . . . 159
2.1.10.9. Octan etylu . . . 159
2.1.10.10. Pirydyna . . . 159

Rozdział 3

3.1. Organizacja pracy w preparatyce organicznej . . . 160
3.2. O sposobie prowadzenia notatek laboratoryjnych . . . 166

CZĘŚĆ SZCZEGÓŁOWA

Rozdział 4

4.1. Aldehydy, ketony i pochodne . . . 170
4.1.1. Acetofenon . . . 170
4.1.2. p-Bromoacetofenon . . . 172
4.1.3. p-Metyloacetofenon . . . 174
4.1.4. Benzofenon . . . 175
4.1.5. Acetonocyjanhydryna . . . 178
4.1.6. Benzylidenoaceton . . . 179
4.1.7. Dwubenzylidenoaceton . . . 181
4.1.8. 5,5'-Dwumetylo-1,3-cykloheksandion . . . 182
4.1.9. Dwubenzyloketon . . . 183
4.1.10. Benzoina . . . 184
4.1.11. Dwubenzoil . . . 185
4.1.12. Benzanilid . . . 185
4.1.13. o-Hydroksyacetofenon . . . 187
4.1.14. 2-Hydroksychalkon . . . 188
4.2. Alkohole . . . 189
4.2.1. Alkohol benzylowy i kwas benzoesowy . . . 189
4.2.2. Alkohol benzylowy . . . 190
4.2.3. Benzhydrol . . . 192
4.3. Amidy. Imidy . . . 193
4.3.1. Amid kwasu octowego . . . 193

4.3.1. Anilid octowy . . . 194
4.3.2. Fenacetyna . . . 197
4.3.3. Antranilowy i pochodne . . . 197
4.3.4. Kwas antranilowy . . . 198
4.3.5. Kwas p-aminobenzoesowy . . . 199
4.3.6. Kwas p-aminosalicylowy . . . 200
4.3.7. Dwumetyloglicynian etylowy . . . 203
4.3.8. Acetyloglicyna . . . 203
4.3.9. Benzoiloglicyna . . . 204
4.3.10. Hipuloglicyna . . . 205
4.3.11. Ftaliloglicyna . . . 205
4.4. Aminy i pochodne . . . 205
4.4.1. Anilina . . . 206
4.4.2. o-Anizydyna . . . 207
4.4.3. o-Chloroanilina . . . 208
4.4.4. m-Chloroanilina . . . 209
4.4.5. p-Chloroanilina . . . 210
4.4.6. Benzyloamina . . . 212
4.4.7. Fenylobenzyloamina . . . 213
4.4.8. Benzylidenoanilina . . . 214
4.4.9. Benzydryna . . . 215
4.5. Chinony . . . 215
4.5.1. p-Benzochinon . . . 216
4.5.2. Antrachinon . . . 217
4.5.3. 2,3-Dichloro-1,4-naftochinon . . . 218
4.6. Pochodne węglowodorów alifatycznych i aromatycznych . . . 218
4.6.1. Jodoform . . . 219
4.6.2. Bromek p-nitrobenzylowy . . . 220
4.6.3. Bromek p-bromofenacylowy . . . 221
4.6.4. Bromobenzen . . . 222
4.6.5. p-Bromonitrobenzen . . . 224
4.6.6. Tribromofenol . . . 225
4.6.7. Tribromoanilina . . . 225
4.6.8. p-Bromoacetanilid i p-bromoanilina . . . 227
4.6.9. p-Jodoanilina . . . 229
4.6.10. p-Bromoanizol . . . 230
4.6.11. 1-Chloro-2-nitroetylen . . . 232
4.7. Związki dwuazonowe, przemiany. Barwniki . . . 233
4.7.1. Jodobenzen . . . 234
4.7.2. p-Jodofenol . . . 235
4.7.3. p-Bromofenol . . . 237
4.7.4. p-Dichlorobenzen . . . 238
4.7.5. Kwas o-chlorobenzoesowy . . . 239
4.7.6. Kwas o-jodobenzoesowy . . . 240
4.7.7. Kwas dwufenowy . . . 241
4.7.8. Jodan I . . . 242
4.7.9. Chryzofenina . . . 244
4.7.10. Oranż metylowy . . . 246
4.7.11. Oranż β-naftolowy . . . 247
4.7.12. Prontosil rubrum . . . 248
4.7.13. Azowiązowany kwas sulfanilowy . . . 250
4.7.14. Azoksybenzen . . . 251
4.7.15. Fenoloftaleina . . . 252

4.9. Estry
4.9.1. Jodek metylu
4.9.2. Bromek butylu
4.9.3. Octan etylu
4.9.4. Octan n-butylu
4.9.5. Octan n-amylu
4.9.6. Chlorooctan etylu
4.9.7. Siarczan dwumetylowy
4.9.8. Szczawian dwuetylowy
4.9.9. Octan fenylu
4.9.10. Octan p-krezylu
4.9.11. Octan β-naftylu
4.9.12. Benzoesan metylu
4.9.13. p-Nitrobenzoesan etylu
4.9.14. p-Aminobenzoesan etylu
4.9.15. Salicylan metylu
4.9.16. Salicylan fenylu
4.9.17. Benzoesan benzylu
4.9.18. Kwas acetylosalicylowy
4.9.19. Cynamonian etylu
4.9.20. p-Toluenosulfonian metylu
4.10. Etery
4.10.1. Anizol
4.10.2. o-Nitroanizol
4.10.3. p-Nitrofenetol
4.10.4. Eter metylowy β-naftolu
4.11. Fenole i pochodne
4.11.1. Fenol
4.11.2. p-Krezol
4.11.3. Gwajakol
4.11.4. m-Aminofenol
4.11.5. o-Aminofenol
4.11.6. p-Aminofenol
4.12. Haloidki acylowe. Bezwodniki
4.12.1. Chlorek acetylu
4.12.2. Chlorek propionylu
4.12.3. Chlorek benzoilu
4.12.4. Chlorek p-nitrobenzoilu
4.12.5. Chlorek kwasu acetylosalicylowego
4.12.6. Chlorek benzenosulfonylu
4.12.7. Chlorki o- i p-toluenosulfonylu
4.12.8. Bezwodnik kwasu 3-nitroftalowego
4.13. Ketonokwasy i ich estry
4.13.1. Kwas benzoilomrówkowy
4.13.2. Kwas benzoilobenzoesowy
4.13.3. Acetylooctan etylu
4.14. Kwasy aromatyczne
4.14.1. Kwas benzoesowy
4.14.2. Kwas o-chlorobenzoesowy
4.14.3. Kwas p-bromobenzoesowy
4.14.4. Kwas p-nitrobenzoesowy
4.14.5. Kwas o-toluilowy
4.14.6. Kwas fenylooctowy
4.14.7. Kwas 2,6-dihydroksybenzoesowy
4.14.8. Kwas trans-cynamonowy
4.14.9. Kwas N-fenyloantranilowy
4.15. Kwasy sulfonowe
4.15.1. Kwas metanilowy
4.15.2. Kwas sulfanilowy
4.15.3. Kwas 1-amino-2-naftolo-4-sulfonowy
4.16. Związki nitrowe i nitrozowe
4.16.1. Nitrobenzen
4.16.2. m-Dwunitrobenzen
4.16.3. p-Bromonitrobenzen
4.16.4. p-Nitrojodobenzen
4.16.5. o- i p-Nitrochlorobenzen
4.16.6. 2,4-Dwunitrochlorobenzen
4.16.7. p-Nitrofenol
4.16.8. o- i p-Nitrofenole
4.16.9. Kwas pikrynowy
4.16.10. Kwas 3,5-dwunitrobenzoesowy
4.16.11. Kwas 3-nitroftalowy
4.16.12. p-Nitroanilid octowy i p-nitroanilina
4.16.13. α-Nitronaftalen
4.16.14. p-Nitrozodwumetyloanilina
4.16.15. α-Nitrozo-β-naftol
4.17. Pochodne hydrazyny
4.17.1. Fenylohydrazyna
4.17.2. p-Nitrofenylohydrazyna
4.17.3. 2,4-Dwunitrofenylohydrazyna
4.17.4. Hydrazobenzen
4.17.5. Chlorowodorek i dwuchlorowodorek hydrazydu N-dwumetyloglicyny
4.18. Pochodne mocznika, tiomocznika i izotiomocznika
4.18.1. Nitrozometylomocznik
4.18.2. α-Naftylotiomocznik
4.18.3. asym-Dwufenylotiomocznik
4.18.4. Chlorek S-benzyloizotiouroniowy
4.19. Sulfonamidy. Sulfonimidy
4.19.1. Amid kwasu sulfanilowego
4.19.2. Imid kwasu o-sulfonobenzoesowego
4.19.3. Marfanil
4.20. Układy heterocykliczne
4.20.1. Kwas nikotynowy (I)
4.20.2. Kwas nikotynowy (II)
4.20.3. Amid kwasu nikotynowego
4.20.4. 1-Fenylo-3-metylopirazolon-5
4.20.5. 1-Fenylo-2,3-dwumetylopirazolon-5
4.20.6. 5,5-Dwumetylohydantoina
4.20.7. Kwas barbiturowy
4.20.8. 6-Metylouracyl
4.20.9. 4-Metylo-2-kumaryl
4.20.10. Benzimidazol
4.20.11. Chinolina
4.20.12. 8-Hydroksychinolina
4.20.13. Akrydon
4.20.14. 6,7-Dwuhydroksykumaryna

4.9. Estry . . . 25
4.9.1. Jodek metylu . . . 25
4.9.2. Bromek butylu . . . 25
4.9.3. Octan etylu . . . 25
4.9.4. Octan n-butylu . . . 25
4.9.5. Octan n-amylu . . . 25
4.9.6. Chlorooctan etylu . . . 25
4.9.7. Siarczan dwumetylowy . . . 25
4.9.8. Szczawian dwuetylowy . . . 26
4.9.9. Octan fenylu . . . 26
4.9.10. Octan p-krezylu . . . 26
4.9.11. Octan β-naftylu . . . 26
4.9.12. Benzoesan metylu . . . 26
4.9.13. p-Nitrobenzoesan etylu . . . 26
4.9.14. p-Aminobenzoesan etylu . . . 26
4.9.15. Salicylan metylu . . . 26
4.9.16. Salicylan fenylu . . . 26
4.9.17. Benzoesan benzylu . . . 26
4.9.18. Kwas acetylosalicylowy . . . 27
4.9.19. Cynamonian etylu . . . 27
4.9.20. p-Toluenosulfonian metylu . . . 27
4.10. Etery . . . 27
4.10.1. Anizol . . . 27
4.10.2. o-Nitroanizol . . . 27
4.10.3. p-Nitrofenetol . . . 27
4.10.4. Eter metylowy β-naftolu . . . 27
4.11. Fenole i pochodne . . . 27
4.11.1. Fenol . . . 27
4.11.2. p-Krezol . . . 28
4.11.3. Gwajakol . . . 28
4.11.4. m-Aminofenol . . . 28
4.11.5. o-Aminofenol . . . 28
4.11.6. p-Aminofenol . . . 28
4.12. Haloidki acylowe. Bezwodniki . . . 28
4.12.1. Chlorek acetylu . . . 28
4.12.2. Chlorek propionylu . . . 28
4.12.3. Chlorek benzoilu . . . 28
4.12.4. Chlorek p-nitrobenzoilu . . . 28
4.12.5. Chlorek kwasu acetylosalicylowego . . . 28
4.12.6. Chlorek benzenosulfonylu . . . 28
4.12.7. Chlorki o- i p-toluenosulfonylu . . . 28
4.12.8. Bezwodnik kwasu 3-nitroftalowego . . . 28
4.13. Ketonokwasy i ich estry . . . 28
4.13.1. Kwas benzoilomrówkowy . . . 28
4.13.2. Kwas benzoilobenzoesowy . . . 28
4.13.3. Acetylooctan etylu . . . 29
4.14. Kwasy aromatyczne . . . 29
4.14.1. Kwas benzoesowy . . . 29
4.14.2. Kwas o-chlorobenzoesowy . . . 29
4.14.3. Kwas p-bromobenzoesowy . . . 30
4.14.4. Kwas p-nitrobenzoesowy . . . 30
4.14.5. Kwas o-toluilowy . . . 30
4.14.6. Kwas fenylooctowy . . . 30
4.14.7. Kwas D,L-migdałowy . . . 30
4.14.8. Kwas trans-cynamonowy . . . 31
4.14.9. Kwas N-fenyloantranilowy . . . 31
4.15. Kwasy sulfonowe . . . 31
4.15.1. Kwas metanilowy . . . 31
4.15.2. Kwas sulfanilowy . . . 31
4.15.3. Kwas 1-amino-2-naftolo-4-sulfonowy . . . 31
4.16. Związki nitrowe i nitrozowe . . . 31
4.16.1. Nitrobenzen . . . 31
4.16.2. m-Dwunitrobenzen . . . 31
4.16.3. p-Bromonitrobenzen . . . 31
4.16.4. p-Nitrojodobenzen . . . 32
4.16.5. o- i p-Nitrochlorobenzen . . . 32
4.16.6. 2,4-Dwunitrochlorobenzen . . . 32
4.16.7. p-Nitrofenol . . . 32
4.16.8. o- i p-Nitrofenole . . . 32
4.16.9. Kwas pikrynowy . . . 32
4.16.10. Kwas 3,5-dwunitrobenzoesowy . . . 32
4.16.11. Kwas 5-nitrosalicylowy . . . 32
4.16.12. p-Nitrofenylooctowy i p-nitroanilina . . . 33
4.16.13. o-Nitronaftalen . . . 33
4.16.14. p-Nitrozodwumetyloanilina . . . 33
4.16.15. 1-Nitroso-2-naftol . . . 33
4.17. Pochodne hydrazyny . . . 33
4.17.1. Fenylohydrazyna . . . 33
4.17.2. p-Nitrofenylohydrazyna . . . 33
4.17.3. 2,4-Dwunitrofenylohydrazyna . . . 33
4.17.4. Hydrazobenzen . . . 34
4.17.5. Chlorowodorek i dwuchlorowodorek hydrazydu N-dwumetyloglicyny . . . 34
4.18. Pochodne mocznika, tiomocznika i izotiomocznika . . . 34
4.18.1. Nitrozometylomocznik . . . 34
4.18.2. 1-Allilotiomocznik . . . 34
4.18.3. 1-Fenylo-2-tiomocznik . . . 34
4.18.4. Chlorek N-benzylizotiouroniowy . . . 34
4.19. Sulfonamidy. Sulfonimidy . . . 34
4.19.1. Amid kwasu sulfanilowego . . . 34
4.19.2. Imid kwasu o-sulfonobenzoesowego . . . 35
4.19.3. Klarantil . . . 35
4.20. Układy heterocykliczne . . . 35
4.20.1. Kwas nikotynowy (I) . . . 35
4.20.2. Kwas nikotynowy (II) . . . 35
4.20.3. Amid kwasu nikotynowego . . . 35
4.20.4. 1-Fenylo-3-metylopirazolon-5 . . . 35
4.20.5. 1-Fenylo-3,4-dwumetylopirazolon-5 . . . 36
4.20.6. 5,5-Dwumetylohydantoina . . . 36
4.20.7. Kwas barbiturowy . . . 36
4.20.8. 6-Metylouracyl . . . 36
4.20.9. 4-Metylo-2-tiouracyl . . . 36
4.20.10. Benzimidazol . . . 36
4.20.11. Chinolina . . . 36
4.20.12. 8-Hydroksychinolina . . . 37
4.20.13. Akrydon . . . 37
4.20.14. 6,7-Dwuhydroksykumaryna . . . 37

4.20.15. 4-Metylo-7-hydroksykumaryna 372
4.21. Związki naturalne 373
4.21.1. Kofeina 373
4.21.2. Hydroliza rutyny 375
4.22. Związki o różnych grupach funkcyjnych 377
4.22.1. Dwufenylotiokarbazon 377
4.22.2. Izorodanek fenylu 380
4.22.3. Sześciometylenoczteroamina 381
4.22.4. N-Glikozylo-p-nitroanilina 382
Skorowidz 385

Rozdział 1

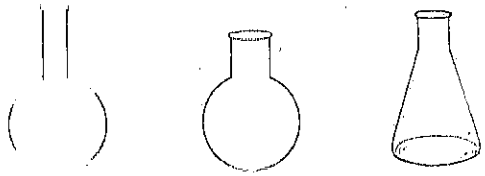
SPRZĘT LABORATORYJNY I PODSTAWOWE CZYNNOŚCI LABORATORYJNE

1.1. SZKŁO LABORATORYJNE

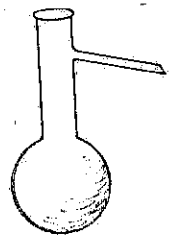
W preparatyce organicznej używa się następujących typów szkła laboratoryjnego:

1. kolby kuliste i stożkowe (Erlenmeyera — ryc. 1);
2. kolby trójszyjne (Witta) (*a*), nasadki dwu- (*b*) i trójramienne (*c*) (ryc. 8);
3. deflegmatory (ryc. 11);
4. kolby destylacyjne zwykłe (ryc. 2);
5. kolby destylacyjne Claisena zwykłe i z deflagmatorami (ryc. 10);
6. chłodnice zwykłe (*a*, *b*) i kulkowe (*c*), do skali półmikro (*d*) ryc. 3);
7. przedłużacze różne (ryc. 4);
8. rurki do chlorku wapniowego (ryc. 5);
9. rozdzielacze (*d-g*) i wkraplacze (*a-c*) (ryc. 9);
10. lejki do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem: sitowe (Büchnera), grzybki (ryc. 6);
11. płuczki do gazów (ryc. 12);
12. lejki do sączenia na gorąco (ryc. 7).

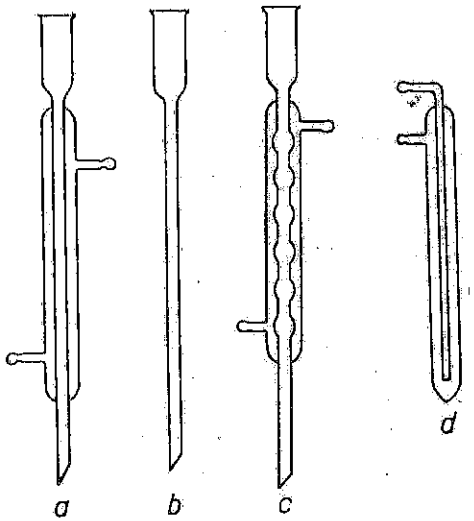
W miarę możności należy używać szkła w dobrym gatunku, np. Silvit, Jena, Duran, zwłaszcza przy pracy w wyższych temperaturach. Zaoszczędzi to kosztów, a często i ochroni przed oparzeniem.



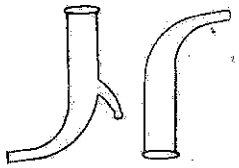
Ryc. 1. Kolby kuliste i stożkowa.



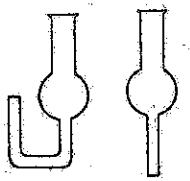
Ryc. 2. Kolba destylacyjna.



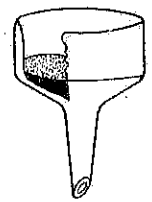
Ryc. 3. Chłodnice zwykłe i kulkowe.

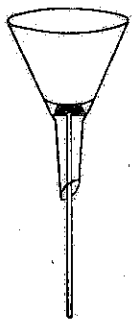


Ryc. 4. Przedłużacze.

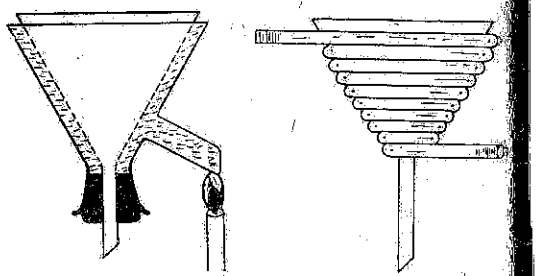


Ryc. 5. Rurki do chlorku wapniowego.

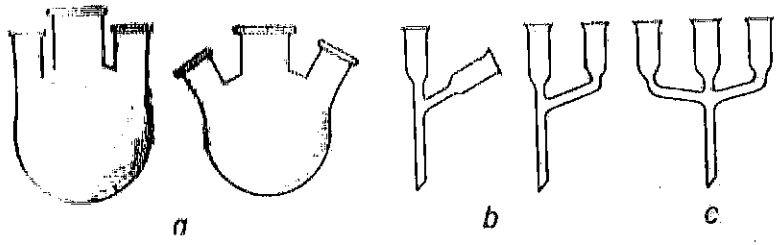




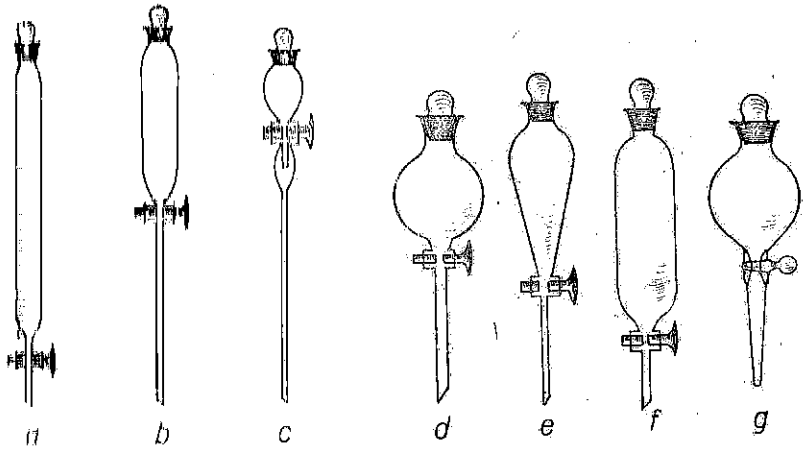
Ryc. 6. Lejki do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.



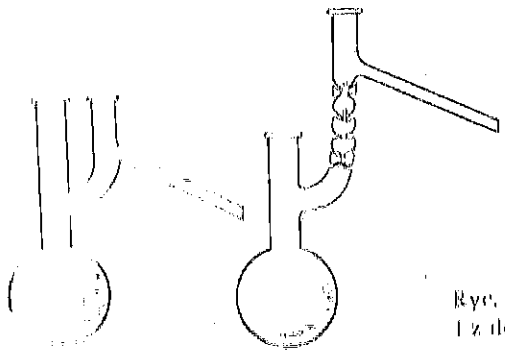
Ryc. 7. Lejki do sączenia na gorąco.



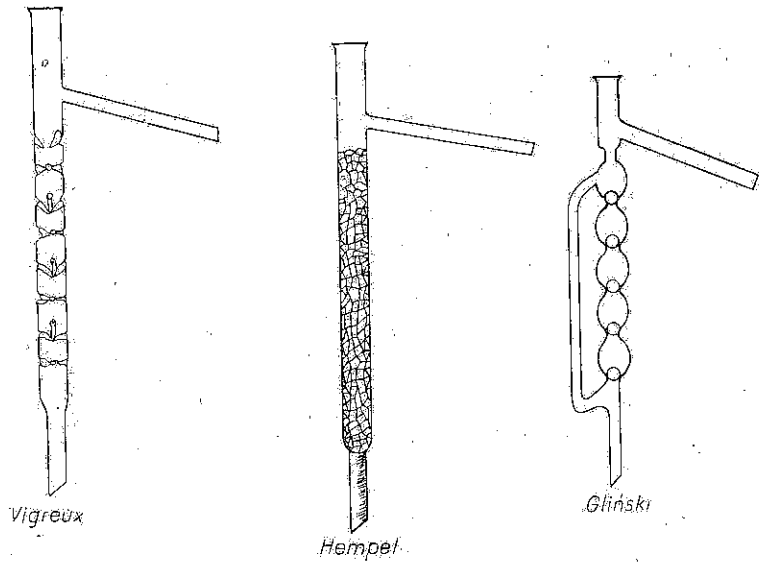
Ryc. 8. Kolby trójszyjne; nasadki dwu- i trójramienne.



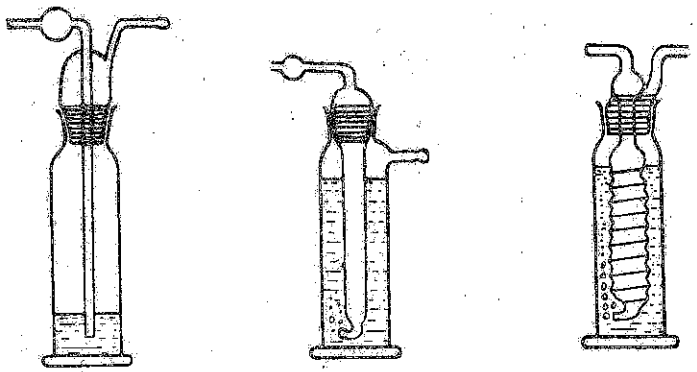
Ryc. 9. Rozdzielacze i wkraplacze.



Ryc. 10. Kolby destylacyjne Claisena, zwykła i z deflegmatorem.



Ryc. 11. Deflegmatory.



Ryc. 12. Płuczki do gazów.

1.2. CZYSZCZENIE I SUSZENIE SZKŁA

Zachowanie skrupulatnej czystości w toku pracy preparatywnej jest nieodzowną cechą dobrej techniki laboratoryjnej. Wszelkie czynności chemiczne należy wykonywać w czystych i suchych naczyniach, a stół laboratoryjny utrzymywać w czystości. Przechowywanie w szafce dłużej niż jeden dzień brudnych naczyń po wykonanych czynnościach chemicznych, pozostawianie, nawet przez krótki czas, wody lub jakichkolwiek innych substancji rozlanych czy rozsypanych na stole laboratoryjnym jest objawem złej techniki pracy.

Student powinien zaopatrzyć się w kilka ściereczek: lnianą lub cienką bawełnianą do wycierania szkła (wyłącznie z zewnątrz) oraz grubszą, ciemną, najlepiej z flaneli, do wycierania stołu.

Naczynia należy myć możliwie w najkrótszym czasie po ukończeniu odpowiedniej czynności preparatywnej, ponieważ wtedy pamięta się rodzaj pozostałości i można dobrać właściwy rozpuszczalnik.

Typowe związki organiczne najlepiej usuwa benzen lub aceton, w innych przypadkach dobre wyniki daje gorąca woda z dodatkiem proszku do mycia naczyń lub kolejne użycie tych rozpuszczalników. Wskazane jest posługiwanie się tzw. szczotką do probówek. Osady spieczone, zwęglone, pozostałości po destylacji usuwa najlepiej gotowanie (należy wrzucić kawałek niepolewanej porcelany) z mieszaniną chromową.

Przygotowanie mieszaniny chromowej: 50 g $K_2Cr_2O_7$ rozpuszcza się w 450 ml wody na gorąco. Po rozpuszczeniu i ochłodzeniu wlewa się do tego roztworu (ostrożnie!) 500 ml stężonego kwasu siarkowego (c. wł. 1,84) technicznego.

Szczególnie trudno usuwalne osady, np. żywice, rozpuszcza się przez ogrzewanie na łaźni wodnej pod wyciągiem z możliwie najmniejszą ilością mieszaniny stężonego kwasu siarkowego i azotowego.

Mieszaniny tej nie wolno przechowywać w szczelnie zamkniętych naczyniach i w większej ilości. Przed otwieraniem włożyć okulary, nie mieszać (możliwość eksplozji).

Po każdym z użytych rozpuszczalników należy naczynie dokładnie wymyć wodą i wysuszyć umieszczając je w pozycji umożliwiającej ściekanie wody. Odpowiednie deski z kołeczkami znajdują się zazwyczaj w salach ćwiczeń. W razie konieczności szybkiego wysuszenia spłukuje się naczynie kilkoma ml alkoholu lub acetonu, których resztki usuwa się strumieniem suchego powietrza, np. za pomocą fenu.

1.3. KROJENIE I GIĘCIE SZKŁA

W miejscu, w którym rurka ma być przecięta, robi się ostrą rysę za pomocą pilnika trójkątnego, następnie trzymając rurkę blisko nacięcia palcami obu rąk wywiera lekki nacisk na stronę przeciwległą do rysy — rurka pęka wtedy równo. Należy pamiętać o tym, że końce rurek używanych do jakichkolwiek połączeń powinny mieć obtopione brzegi, co łatwo osiągnąć wsuwając na chwilę końce rurki do ostrego płomienia.

Cięcie rurek udaje się nawet początkującym, jeśli ogrzewa się do zmiękczenia szkła dość duży, kilkucentymetrowy odcinek rurki. Płomień odpowiedniej szerokości uzyskuje się przez nałożenie tzw. nasadki motylkowej na zwykły palnik. W czasie ogrzewania należy równomiernie obracać rurkę w palcach, aby wszystkie powierzchnie były jednakowo ogrzane; gdy szkło mięknie, usuwa się płomień i trzymając za jeden koniec rurki pozwala się opadać drugiemu pod własnym ciężarem, w miarę potrzeby stosując lekki nacisk. W ten sposób uzyskuje się rurkę kolankową o małej lub bardziej ostrym kącie.

1.4. UŻYWANIE KORKÓW, BOROWANIE

W praktyce studenckiej używa się z zasady zwykłych korków z masy korkowej. Korki gumowe używa się wyłącznie do uszczelnień aparatury pracującej pod zmniejszonym ciśnieniem. Do większości prac preparatywnych korki gumowe nie powinny być używane, ponieważ podczas ogrzewania rozpuszczają się w parach odczynników lub rozpuszczalników, zanieczyszczając środowisko reakcji.

Korek zwykły przed użyciem należy ugnieść w odpowiednim ugniataczu równomiernie obracając, co nadaje mu większą elastyczność.

Otwory boruje się ogrzanym w płomieniu ostrym borem, o średnicy nieco mniejszej od średnicy potrzebnego otworu. Borowanie rozpoczyna się od końca węższego, obracając bor powoli i uważając, by nie odchylał się od pionowej osi korka. Pod koniec ustawia się korek na deseczce, co zapewnia równomierne wycięcie górnego otworu.

Wsuwając rurkę do ciasnego otworu **nie wolno używać siły**, a w każdym razie należy trzymać rurkę blisko wsuwanego końca. W przeciwnym przypadku łatwo o złamanie rurki i bolesne skaleczenie (wbicie rurki w dłoń). Jeżeli otwór jest za ciasny, można go równomiernie poszerzyć okrągłym pilnikiem. O ile korki są w niezbyt dobrym gatunku (porowate), konieczne jest dodatkowe uszczelnienie, zwłaszcza wtedy, gdy w toku reakcji wydzielają się produkty gazowe względnie konieczne jest odcięcie od dostępu wilgoci. Do reakcji przebiegających w niskiej temperaturze uszczelnia się korki stopioną parafiną, do wyższych temperatur stosuje tzw. lak Mendelejewa.

Lak ten sporządza się w sposób następujący: 50 g kalafonii stapia się w tyglu żelaznym i następnie ogrzewa przez około 1 godz., aż do chwili zmniejszenia początkowo obfitego wydzielania się dymów. Stopniowo, mieszając, dodaje się do stopionej kalafonii 20 g tlenku żelazowego i pod koniec 2 g oleju lnianego. Po dokładnym wymieszaniu wlewa się gorącą mieszaninę do odpowiednich form, w których zastyga.

Korki gumowe należy dobierać takiej wielkości, aby przynajmniej w $^1/_3$ wchodziły do otworów, w przeciwnym razie wskutek nabrzmienia pod działaniem temperatury lub par substancji mogą okazać się zbyt duże — nieszczelne.

Borowanie otworów w korkach gumowych jest znacznie trudniejsze i wymaga pewnej wprawy. Ostry bor zwilża się gliceryną, korek ustawia na stole lub deseczce i mocno go trzymając, bardzo powoli wkręca bor. Szybkie borowanie prowadzi zawsze do nierównomiernego, zwężającego się otworu. Borowanie korków znacznie ułatwia specjalna maszynka obracana ręcznie, można również do tego celu wykorzystać szlifierkę. Rurki, a zwłaszcza termometry, należy wsuwać w otwory korków gumowych bardzo ostrożnie, po zwilżeniu gliceryną.

Jeżeli po ukończeniu reakcji, np. destylacji próżniowej, korek silnie

przywarł do powierzchni szkła, skutecznym zabiegiem bywa wsuwanie boru odpowiedniej średnicy, zwilżonego gliceryną, między powierzchnię szkła i korek.

1.5. OGRZEWANIE

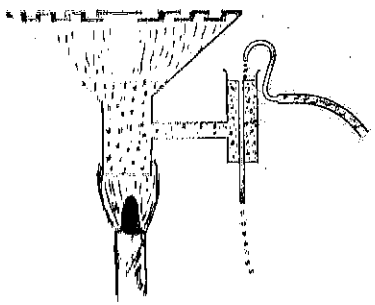
Reakcje związków organicznych, przeważnie niejonowe, przebiegają powoli. Podniesienie temperatury zwiększa znacznie szybkość prowadzonych przemian. Jak wiadomo, wzrost temperatury o 10° zwiększa szybkość reakcji 2—3-krotnie. Reakcja prowadzona w około 80° przebiega 250 razy szybciej niż w temperaturze pokojowej. Ogrzewanie ma zatem w przebiegu reakcji duże znaczenie, a stosowane w syntezie organicznej rodzaje ogrzewania zależą od potrzebnej temperatury.

Stosuje się ogrzewanie za pomocą gazu (palniki Bunsena i Teclu), elektryczności oraz pary wodnej, jeżeli odpowiednie przewody znajdują się w laboratorium. Płytki elektryczne (maszynki) są zupełnie nieodpowiednie do bezpośredniego ogrzewania kolb kulistych. Bardzo celowe jest natomiast posługiwanie się półkulistymi gniazdami elektrycznymi, w których aparatura grzejna są całkowicie odizolowane niepalną tkaniną. Gniazda te nie są jeszcze produkowane w kraju i wymagają bardzo starannego obchodzenia się, nie jest więc wskazane ich używanie w pracowni studenckiej, lecz dopiero w pracowni dyplomowej.

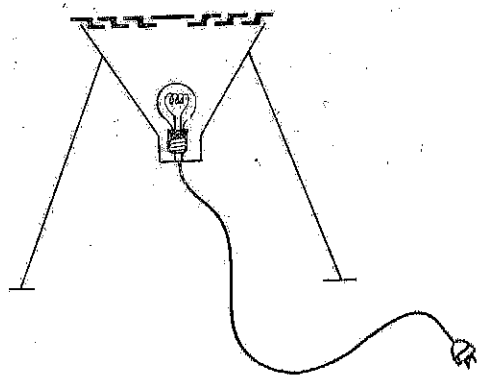
Wszelkie ogrzewanie bezpośrednie kryje niebezpieczeństwo lokalnych przegrzewań w związku z czym trudno jest o utrzymywanie stałej temperatury. Ponadto przepisy bezpieczeństwa pracy zabraniają bezpośredniego ogrzewania palnikiem lub na płytce, zwłaszcza z odsłoniętą spiralą.

Z tego powodu najchętniej posługujemy się wszelkimi łaźniami ogrzewającymi, w których środkiem przenoszącym ciepło może być powietrze, woda, płyny organiczne np. glikol, stopy soli lub metali.

Dla temperatury 100° używa się łaźni wodnych, zaopatrzonych w urzą-



Ryc. 13. Łaźnia wodna z przelewem.



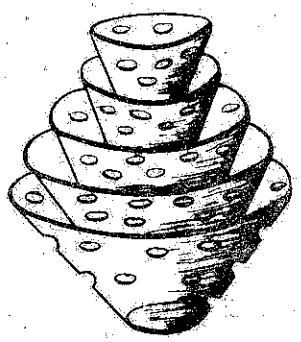
Ryc. 14. Łaźnia powietrzna elektryczna.

dzenie zabezpieczające stały poziom wody (ryc. 13). W przypadkach ogrzewania płynów palnych wskazane jest użycie łaźni wodnej ogrzewanej elektrycznie, liczba i wielkość pierścieni może być dostosowana do średnicy używanych naczyń.

Do oddestylowywania eteru, zwłaszcza znad sodu metalicznego najwygodniej jest użyć zwykłej żarówki elektrycznej lub promiennika podczerwieni, wbudowanych w metalową łaźnię powietrzną dowolnego kształtu (ryc. 14). Dla temperatur powyżej 100° używa się łaźni olejowych, dla 220° stosuje się parafinę stałą lub olej parafinowy, do temperatury 275° — olej samochodowy letni. Wszystkie te łaźnie powinny być ogrzewane tylko pod wyciągiem, ponieważ wydzielają przykre dymy. Szczególnie wygodna w użyciu jest łaźnia metalowa ze stopem Wooda.

Stop ten ma bardzo niską temperaturę topnienia (71°), otrzymuje się go przez zmieszanie 4 części Bi, 2 części Pb, 1 części Sn i 1 części Cu.

Łaźnie te nie powinny być ogrzewane powyżej 350°, ponieważ wtedy stop szybko się utlenia i niszczy. Z uwagi na duży ciężar właściwy, stop Wooda należy używać tylko do łaźni niewielkich rozmiarów. Po ukończeniu ogrzewania w stopie naczynie powinno być usunięte z łaźni (niebezpieczeństwo zgniecenia podczas krzepnięcia stopu), a przylegające resztki metalu należy zebrać starannie bibułą. Łaźnie te mają wiele zalet, są jednak zbyt drogie do użycia w praktyce studenckiej. W temperaturach do 340° zamiast metalu Wooda można używać mieszaniny 2 części kwasu ortofosforowego i 1 części kwasu metafosforowego.



Ryc. 15. Lejki Babo.

Łaźnie piaskowe nie są zbyt wygodne w użyciu — złe przewodnictwo piasku powoduje, że ogrzewanie jest nierównomierne i kontrola temperatury bardzo niepewna.

Podręcznik preparatyki Vogla [1] zaleca stosowanie łaźni powietrznych, które studenci przygotowują z pudełek od konserw kilku wymiarów. Dno należy podziurkować, a następnie położyć na nim krążek azbestu. Pokrywkę sporządza się z płytki azbestowej rozciętej na dwie połowy i zaopatrzonej w dwa półkoliste wycięcia dla szyjki kolbki. Kolbką ogrzewana w takiej łaźni nie powinna opierać się o dno łaźni, lecz musi być ujęta w łapie. Wskazane jest przygotowanie trzech takich puszek dla kolb pojemności 50, 100 i 250 ml.

Oprócz wymienionych rodzajów łaźni stosuje się jeszcze ogrzewanie na lejku Babo (ryc. 15) lub na siatce azbestowej. W tym ostatnim przypadku, najchętniej stosowanym gdy nie ma potrzeby kontrolowania temperatury łaźni, ogrzewanie jest nierównomierne, co łatwiej prowadzi do pękania naczyń z gorszych gatunków szkła.

ogrzewanie do wrzenia. Wiele syntez związków organicznych przebiega w temperaturze wrzenia substratów bądź ich roztworu w odpowiednim rozpuszczalniku. Konieczne jest zatem ogrzewanie do wrzenia w taki sposób, aby potrzebne substancje nie ulatniały się ze środowiska reakcji. Zadanie to spełnia chłodnica zwrotna kulkowa lub innego typu połączona z kolbą. Typowe zestawy podają następujące ryciny:

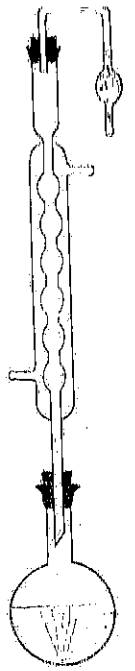
Rycina 16 — chłodnica zwrotna jest zaopatrzona w rurkę z chlorkiem wapniowym, którą stosuje się w przypadkach, gdy mieszaninę reagującą należy chronić od dostępu wilgoci.

Rycina 17 *a*, *b* — podane zestawy stosuje się wtedy, gdy w toku reakcji wydzielają się gazy (HBr, HCl, SO_2), które należy absorbować w wodzie. Zamiast kolbki ssawkowej, można zastosować lejek umieszczony w zlewce nad powierzchnią wody.

W przypadku konieczności zabezpieczenia mieszaniny reagującej od dostępu wilgoci, stosuje się aparaturę przedstawioną na ryc. 17 *c*.

Równoczesne wprowadzanie jednego z substratów, np. podczas reakcji bromowania, umożliwia zestaw podany na ryc. 17 *d*.

Rycina 18 podaje aparaturę umożliwiającą dodawanie jednego z substratów bez zakłócania toku reakcji. W przypadku kolby szerokoszyjnej, zarówno wkraplacz, jak i chłodnica mogą tkwić bezpośrednio w korku zamykającym kolbę. Na ogół jednak trudno jest o duże, nieporowate korki w dobrym gatunku.

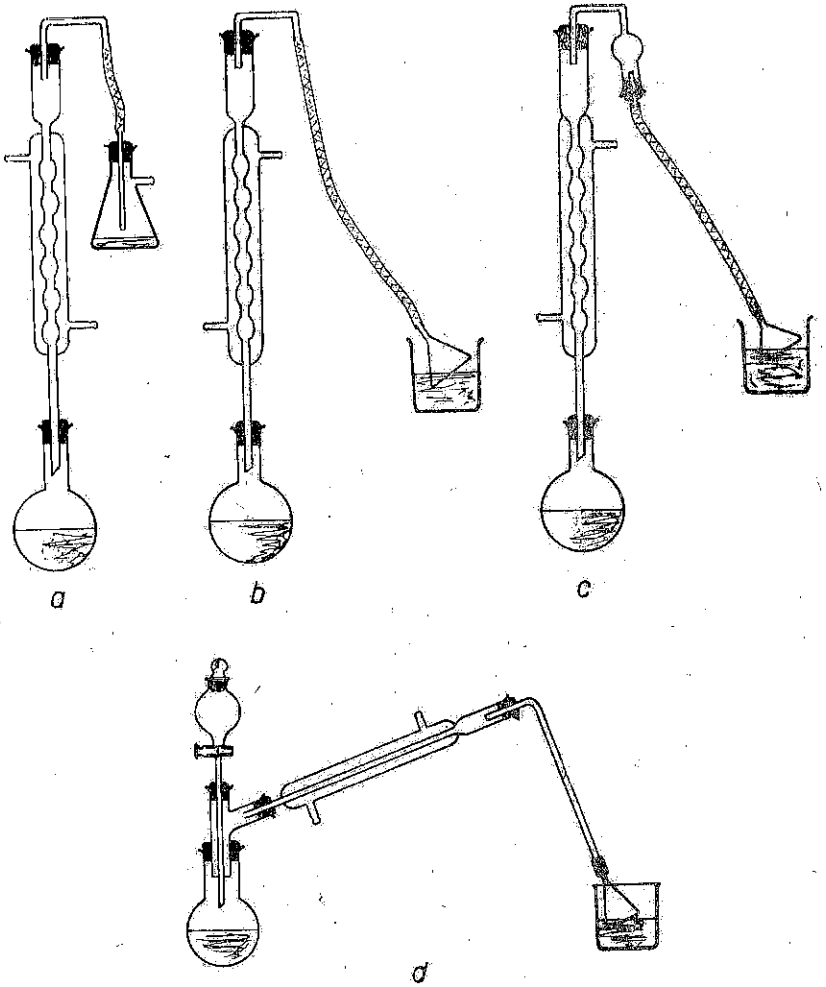


Ryc. 16. Ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną z zabezpieczeniem od dostępu wilgoci.

1.6. CHŁODZENIE

W preparatyce organicznej istnieje często potrzeba chłodzenia z zewnątrz mieszanin reagujących z uwagi na nietrwałość wielu związków organicznych lub silnie egzotermiczny przebieg reakcji.

Dla temperatur poniżej 0° używa się mieszaniny soli kuchennej i lodu w stosunku około 3 : 1; po dobrym wymieszaniu uzyskuje się obniżenie temperatury do około —15° —18°. Mieszaninę oziębiającą należy przygotować w oddzielnym naczyniu, po czym po odlaniu nadmiaru wody, zutelką przenieść do miski czy garnka otaczającego mieszaninę reagującą. W przypadku braku lodu, niskie temperatury można osiągnąć stosując roztwory soli, np. $NH_4Cl/NaNO_3/H_2O$ (1 : 1 : 1—2) pozwala uzyskać obniżenie temp. od —10° do —20°, a NH_4Cl/H_2O (3 : 10) — od +15 do 0°.



Ryc. 17. Ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną z urządzeniem do absorpcji gazów.

Rzadko potrzebne chłodzenie do temp. —80° można osiągnąć prze dodanie stałego CO_2 do alkoholu, acetonu, eteru lub chloroformu w n czyniu Dewara. Stały dwutlenek węgla można w razie potrzeby przyg tować w laboratorium w następujący sposób. Butlę z gazowym CO_2 l gaśnicę śniegową umieszcza się na taborecie przechylając ku dołowi ta aby płyn stykał się bezpośrednio z zaworem. Do rurki wylotowej główn go zaworu przywiązuje się możliwie szczelnie woreczek z gęstego płótn po czym dość szybko otwiera zawór. Woreczek wypełnia się śnieg stałego CO_2.

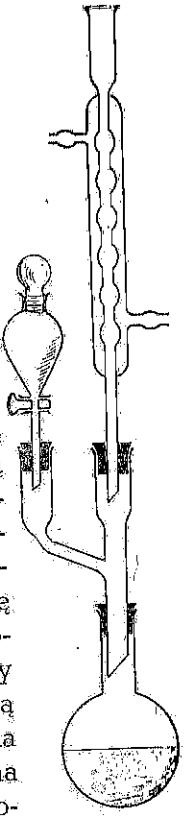
Nie jest to sposób ekonomiczny, znaczne ilości dwutlenku węgla ula niają się w postaci gazowej.

7. TYPOWE ZESTAWY APARATURY Z ZASTOSOWANIEM MIESZANIA

Podczas prac preparatywnych należy stosować jak najczęściej mieszanie mechaniczne, nawet i wtedy gdy nie jest to wyraźnie zalecone w przepisie. Mieszanie jest absolutnie konieczne w reakcjach przebiegających w dwóch fazach (dwie ciecze nie mieszające się, ciecz i osad), ułatwia bowiem lepsze zetknięcie reagentów, daje lepsze rozproszenie katalizatora.

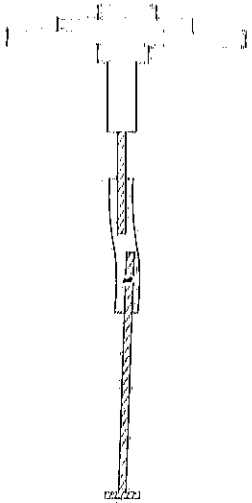
Poza tym mieszanie jest bardzo wskazane, gdy w toku reakcji znika lub powstaje osad, lub gdy należy szybko rozprowadzić ciepło w przypadkach miejscowego rozgrzania.

Do pracy mieszadeł laboratoryjnych, napędu dostarczają tanio silniki elektryczne mocy 1/10—1/16 HP, z regulacją obrotów. Silnik łączy się z mieszadłem wykonanym najczęściej z pręcika szklanego, za pomocą kawałka węża gumowego. Ponieważ silniki dają zazwyczaj za dużą liczbę obrotów, do 1000 lub więcej, odpowiednią regulację osiąga się stosując przekładnie (ryc. 19). Mieszadło łączy się bezpośrednio z przekładnią, na którą napęd silnika przenoszony jest za pomocą cienkiego sznurka nałożonego na większą tarczę przekładni. W przypadku braku przekładni, można napęd wolnoobrotowego silnika przenieść bezpośrednio na mieszadło, na którym umieszcza się ciasno korek zaopatrzony w rowek umożliwiający prowadzenie sznurka. W każdym przypadku mieszadło umieszcza się w rurce prowadzącej o nieco większej średnicy, długości 1/3 mieszadła. Rurka ta tkwi ciasno w korku umieszczonym w łapie. Należy zwrócić uwagę na dokładne zcentrowanie osi przekładni i rurki prowadzącej; mieszadło powinno obracać się bez żadnego tarcia.

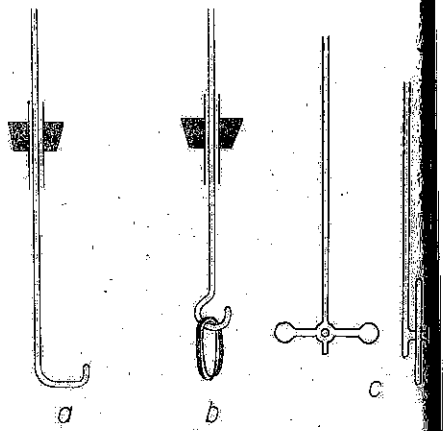


Ryc. 18. Ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną z urządzeniem do wkraplania.

Najprostsze do wykonania i dobrze działające mieszadła przedstawiono na ryc. 20 *a*, ponadto wygodne rodzaje mieszadeł dających się wprowadzić do kolb wąskoszyjnych przedstawia ryc. 20 *b*, *c*. W przypadkach mieszania z jednoczesnym ogrzewaniem do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, przy pracach w naczyniach zamkniętych, np. w atmosferze obojętnego gazu lub w odcięciu od dostępu wilgoci, w celu uszczelnienia mieszadła stosuje się tzw. zamknięcia rtęciowe (ryc. 21 *a*). Typ *b* stanowi ulepszenie, ponieważ zabezpiecza przed rozpryskiwaniem się rtęci. Przy pracach w skali półmikro praktyczne jest uszczelnienie glicerynowe (ryc. 22), w którym odcięcie od atmosfery daje połączenie mieszadła z rurką prowadzącą za pomocą ściśle pasującego grubościennego węża gumowego zwilżonego kroplą gliceryny, wypełniającą ok. 1-milimetrową przestrzeń między rurką a mieszadłem i stwarzającą dodatkowe uszczelnienie.



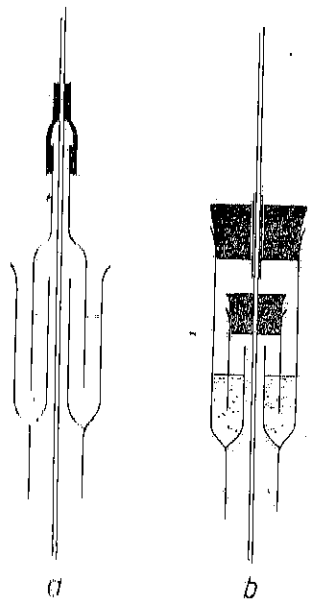
Ryc. 19. Przekładnia. Przykład wadliwie zmontowanego mieszadła.



Ryc. 20. Mieszadła (wg Vogla).

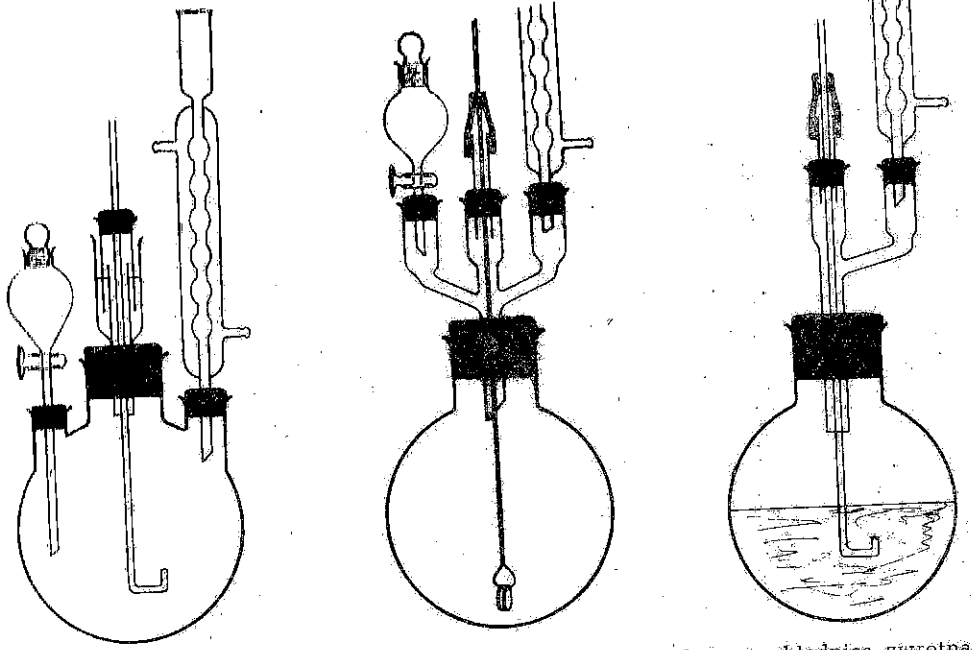
W pracach preparatywnych często konieczne jest jednoczesne wkraplanie, ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną i mieszanie. Praktyczne rozwiązanie podaje ryc. 23.

Jeżeli ponadto jest potrzebne wprowadzenie obojętnego gazu, stosuje się wkraplacz zaopatrzony w odpowiednią rurkę doprowadzającą (ryc. 24) lub gdy wkraplanie jest niepotrzebne, stosuje się zestaw uwidoczniony



Ryc. 21. Uszczelnienie rtęciowe.

Ryc. 22. Uszczelnienie glicerynowe.



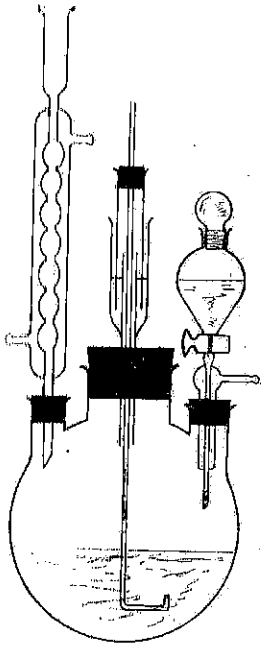
Ryc. 23. Kolby trójszyjne z mieszadłem, uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicą zwrotną i wkraplaczem (wg Vogla).

na ryc. 25. Pałeczka zamocowana w rurce doprowadzającej gaz umożliwia usuwanie ewentualnie wydzielanego w reakcji osadu w przypadkach zatykania światła rurki.

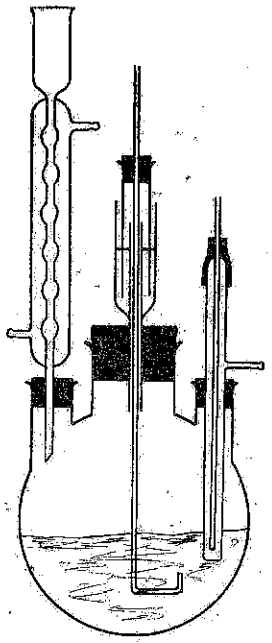
W celu doprowadzania substancji stałej w toku reakcji w sposób ciągły, a jednocześnie zabezpieczający od dostępu wilgoci można zastosować zestaw podany na ryc. 26.

W bocznym otworze kolby umieszcza się rodzaj lejka z tubusem zamkniętym korkiem z wyborowanym otworem. Przez korek i dolną rurkę lejka wprowadza się pipetę z nałożonym w rozszerzonej części pierścieniem gumowym. Podniesienie pipety powoduje wypadanie z lejka substancji, której ilość może być w ten sposób dozowana.

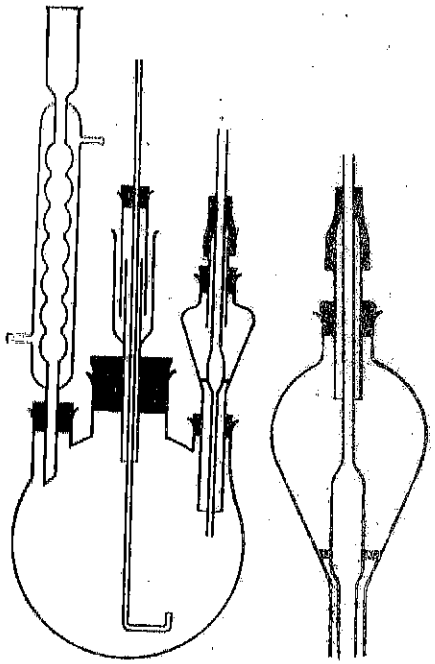
Do bromowania z jednoczesnym wkraplaniem i mieszaniem wygodna jest aparatura przedstawiona na ryc. 27. Wydzielający się w reakcji bromowodór jest pochłaniany w wodzie. Zestaw taki pozwala na jednoczesne otrzymanie rozcieńczonego roztworu bromowodoru, z którego przez zagęszczenie można otrzymać roztwór 48%. Do chlorowania można stosować zestaw podany na ryc. 28. Strumień wprowadzonego gazu powoduje jednoczesne mieszanie.



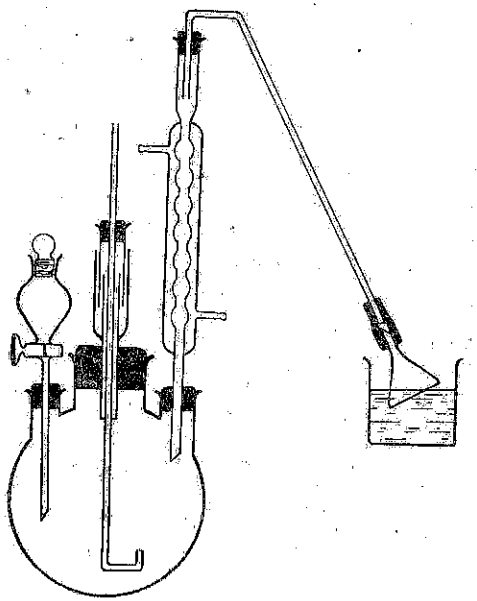
Ryc. 24. Zestaw do przeprowadzania syntezy w atmosferze gazu obojętnego.



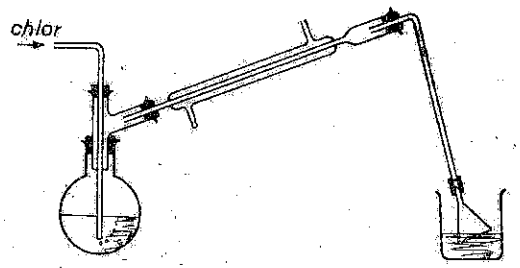
Ryc. 25. Zestaw do przeprowadzania syntezy w atmosferze gazu obojętnego (bez wkraplania).



Ryc. 26. Zestaw dla doprowadzania substancji stałej w sposób ciągły (wg Vogla).



Ryc. 27. Zestaw do bromowania z mieszaniem.



Ryc. 28. Zestaw do chlorowania.

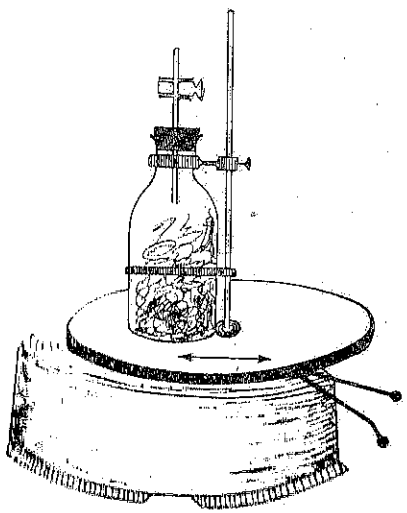
1.11. WYTRZĄSANIE

W przypadkach reakcji przebiegających bardzo powoli i nie wymagających ogrzewania, zamiast mieszania stosuje się wytrząsanie mechaniczne.

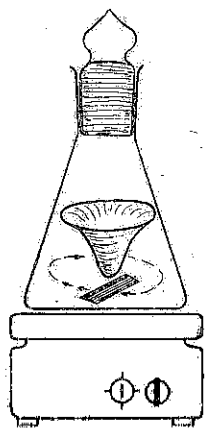
Kolbę, butelkę lub małą kolbkę stożkową (w pracach w skali półmikro) umieszcza się w odpowiednim uchwycie wytrząsarki, poruszanym napędem silnika elektrycznego.

Poszczególne firmy wyrabiają różne typy wytrząsarek; stosunkowo prosty a dość uniwersalny typ przedstawia ryc. 29.

Zagadnienie mieszania i wytrząsania rozwiązuje mieszadło elektromagnetyczne (ryc. 30), które umożliwia pracę w zamkniętej przestrzeni oraz w małych naczyniach. Ten rodzaj mieszania jest m. in. pożyteczny w niektórych reakcjach uwodornienia katalitycznego zastępując znacznie kłopotliwsze wytrząsanie. Wadą mieszadła magnetycznego jest konieczność prowadzenia reakcji w naczyniach płaskodennych.



Ryc. 29. Wytrząsarka uniwersalna.



Ryc. 30. Mieszadło elektromagnetyczne.

1.9. SZKŁO LABORATORYJNE ZAOPATRZONE W SZLIFY

We współczesnym laboratorium organicznym należy dążyć, w miarę możliwości posiadanego zaopatrzenia, przynajmniej do zapoznania studentów odrabiających ćwiczenia ze stosowaniem szkła laboratoryjnego zaopatrzonego w szlify.

Posługiwanie się tego typu szkłem daje dużą oszczędność czasu przy montowaniu aparatury, odpada bowiem dobieranie, ugniatanie i borowanie korków, gięcie, obtapianie rurek, a ponadto uzyskuje się o wiele większą szczelność wszelkich połączeń, zwłaszcza wobec niezbyt dobrych gatunków korków zwykłych. Korki gumowe natomiast ulegają działaniu różnych chemikaliów i temperatury, z tego więc względu w wielu przypadkach nie mogą być stosowane.

Posługiwanie się aparaturą szlifową przez studentów może budzić pewne zastrzeżenia, ponieważ szkło zaopatrzone w szlify jest drogie, nie wszędzie dostępne, a ponadto wymaga umiejętnego i bardzo starannego obchodzenia się. Połączenia na szlif są całkowicie sztywne, a więc wszelkie niezbyt dokładne zcentrowanie łączonych elementów stwarza napięcie i powoduje pękanie szkła.

Ponadto nieumiejętne posługiwanie się aparaturą szlifową grozi „zaciorankiem" i „zapiekaniem" złączy, otwieranie których jest pracochłonne, wymaga cierpliwości i wprawy.

Pomimo wymienionych tu zastrzeżeń, należy wdrażać studentów odrabiających ćwiczenia z chemii organicznej do posługiwania się szkłem laboratoryjnym „na szlif", ponieważ jest ono już niemal powszechnie stosowane w laboratoriach badawczych. Szkło takie można jednak powierzyć studentom dopiero po wykonaniu przez nich kilku syntez, a więc już po uzyskaniu pewnej wprawy w czynnościach manualnych preparatyki organicznej i udzieleniu przez asystenta wyjaśnień, jakie są konsekwencje nieumiejętnego obchodzenia się z aparaturą szlifową w rękach nieuważnego i niezręcznego eksperymentatora.

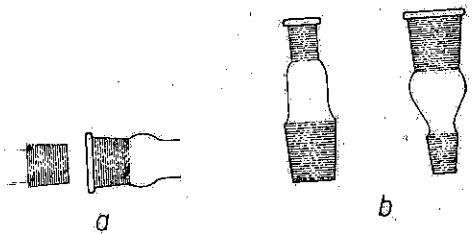
W pracach preparatywno-organicznych używa się najczęściej szkła laboratoryjnego zaopatrzonego w szlify stożkowe o znormalizowanych wymiarach (NS), dzięki czemu różne części aparatury mogą być szybko łączone ze sobą.

Połączenie na szlif składa się z 2 współpracujących elementów szklanych o kształcie ściętego stożka: zewnętrznej tulejki (płaszcz) i ściśle dopasowanego wewnętrznego stożka (rdzeń) (ryc. 31 *a*). Tulejka i stożek winny być zrobione z tego samego gatunku szkła dla uzyskania jednakowego współczynnika rozszerzalności termicznej. Szczelne połączenie tych 2 elementów uzyskuje się przez ich lekki wzajemny obrót.

W handlu znajdują się szlify zwykle krótkie i dłuższe, umożliwiające np. przy pracach pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskanie większej szczelności. Dla łączenia szlifów różnej szerokości używa się tzw. reduktorów (ryc. 31 *b*).

Ze szkła laboratoryjnego zaopatrzonego w szlify można bardzo szybko zestawiać według zasady „budowy z klocków" złożone aparatury.

Nie należy używać połączeń na szlif w przypadkach możliwości ich zanieczyszczenia żywicami, związkami ulegającymi polimeryzacji i substancjami silnie alkalicznymi. Do prac pod zmniejszonym ciśnieniem szlify wymagają lekkiego posmarowania. Ilość wprowadzonego smaru winna być jednak niewielka, ponieważ nadmiar smaru może wydostać się po



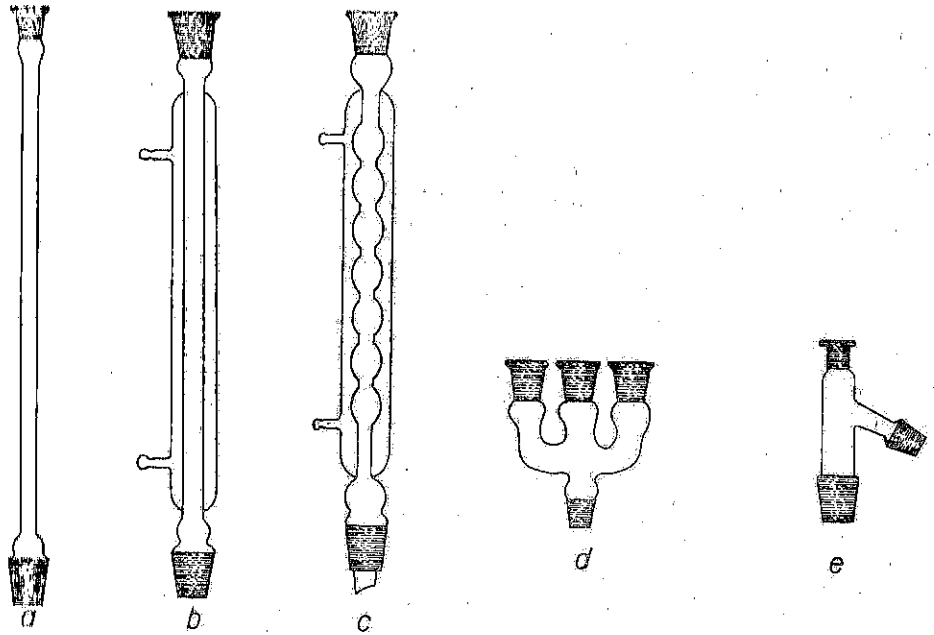
Ryc. 31. a) Złącza szlifowe. b) Reduktory (wg Organikum).

ogrzaniu aparatury na zewnątrz i zanieczyścić np. destylat. Najlepiej położyć wąski pierścień smaru w środku szlifu, a następnie rozprowadzić go przez obrót stożka w tulejce. Dobrze posmarowany szlif winien być przezroczysty. Do smarowania szlifów używa się najczęściej wazeliny. Dla aparatury pracującej pod próżnią, zwłaszcza wyższą należy używać smarów silikonowych, względnie trudno u nas dostępnego smaru apiezonowego.

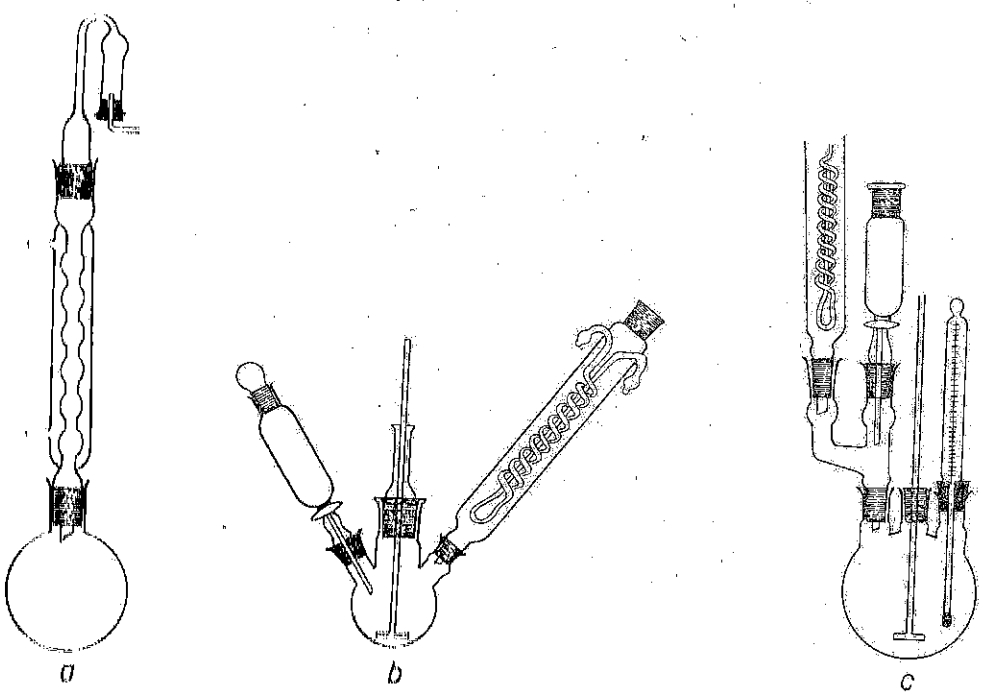
Przy pracach prowadzonych w temp. do 150°, szczególnie ze związkami dobrze rozpuszczającymi, słuszne i wygodne jest użycie smaru Kapsenberga, odznaczającego się dobrą rozpuszczalnością w wodzie, a nierozpuszczalnością w eterze. Smar ten można przygotować w sposób następujący. Do gliceryny ogrzanej do temp. 160° dodaje się, przy jednoczesnym mieszaniu, skrobi aż do uzyskania pożądanej konsystencji, co ustala się po oziębieniu pobranej małej próbki.

Dla uniknięcia zacierania się szlifów należy po skończeniu operacji przeprowadzonej w aparaturze szlifowej niezwłocznie przystąpić do otworzenia szlifów, a w każdym razie do poruszenia złączeń przez lekki nacisk i próbę obrotu. Otwarcie zatartego szlifu nie jest zadaniem łatwym i wymaga pewnego doświadczenia. Stosowane są różne zabiegi, do najskuteczniejszych należy lekkie stukanie drewnianym klockiem, lub młotkiem w brzegi tulejki, ostrożne ogrzewanie świecącym płomieniem do temp. nie wyższej niż 70°.

Na ryc. 32 przedstawiono niektóre elementy aparatury szlifowej, najczęściej używane typy chłodnic (*a, b, c*), nasadkę trójramienną (*d*) umożliwiającą zaopatrzenie kolby we wkraplacz, mieszadło i chłodnicę zwrotną oraz nasadkę (*e*) służącą do połączenia kolby kulistej z chłodnicą Liebiga oraz wkraplaczem lub termometrem.



Ryc. 32. Chłodnice i nasadki szlifowe (wg Organikum).



Ryc. 33. Zestawy aparatury łączone za pomocą szlifów (wg Organikum).

Na ryc. 33 przedstawiono kilka zestawów służących do wykonywania podstawowych czynności w preparatyce organicznej:

a) aparatura do przeprowadzania reakcji w warunkach zabezpieczających przed utlenianiem się substratów lub produktów reakcji, względnie do przeprowadzania krystalizacji z lotnych rozpuszczalników. Rurka z chlorkiem wapniowym zabezpiecza od dostępu wilgoci.

b) aparatura umożliwiająca jednoczesne wkraplanie, mieszanie i ogrzewanie do wrzenia przy użyciu niewielkiej kolby — typowy zestaw w syntezie organicznej.

c) zestaw do prowadzenia reakcji w kontrolowanej temperaturze. Zastosowanie nasadki Anschütza daje możliwość jednoczesnego wkraplania substancji, mieszania, ogrzewania do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i mierzenia temp. reakcji.

1.10. KALIBROWANIE TERMOMETRÓW

Termometr jest przyrządem najczęściej używanym w pracy preparatywnej: mierzy się temperaturę reakcji celem utrzymania jej w pewnych pożądanych granicach, temperaturę wrzenia destylowanych cieczy, temperaturę topnienia oczyszczonych substancji stałych itd. Należy jednak zdawać sobie sprawę, że temperatura, jaką odczytuje się bezpośrednio na skali termometru, jest często obarczona pewnym błędem i należy wprowadzić niektóre poprawki. Normalne termometry laboratoryjne są kalibrowane dla całkowitego zanurzenia słupka rtęci w płynie lub parze. W zwykłych warunkach oznaczania temperatury wrzenia lub topnienia, słupek rtęci dość znacznie wystaje ponad środowisko, którego temperaturę mierzymy, rtęć nie ulega dostatecznemu rozszerzeniu, a stąd odczytywana temperatura jest niższa (nierównomierne ogrzewanie i rozszerzanie się rtęci w zimniejszej wystającej części) i nie odpowiada istotnie panującej.

Odpowiedni błąd wzrasta szybko wraz z temperaturą, dla temperatur do 100° poprawka może być pominięta, jednak już w temperaturze około 250° błąd wynosi około 10°. Zestawienie potrzebnych poprawek Δ, wyliczonych z podanego poniżej wzoru, podaje tabela 1.

$$\Delta = KN\,(t_1 - t_2)$$

K — 0,000154 — różnica stałej rozszerzalności szkła — rtęci,
N — wysokość wystającego słupka rtęci, mierzona w stopniach od górnego brzegu ogrzewanego środowiska do punktu odczytywanej temp. t_1,
t_1 — temperatura obserwowana,
t_2 — średnia temperatura wystającego słupka rtęci, mierzona za pomocą dodatkowego termometru w połowie wysokości między środowiskiem, którego temperaturę mierzymy, a punktem t_1.

Do obserwowanej temperatury topnienia czy wrzenia należy dodać poprawkę. Brakujące dane można uzyskać drogą interpolacji liczb przytoczonych w tabeli.

Tabela 1

Temperatura obserwowana	Poprawka termometryczna	Temperatura obserwowana	Poprawka termometryczna
80°	0,6°	230°	7,0
100°	1,0°	250°	8,3
130°	1,9°	270°	9,8
160°	3,1°	290°	11,4
185°	4,3°	310°	13,2
210°	5,7°		

Przeciętne termometry handlowe są często na tyle niedokładne, że do prac wymagających dużej precyzji (prace badawcze) nie wystarczy wprowadzenie wyżej omówionej poprawki, lecz wskazane jest sprawdzenie całej skali termometru.

Sprawdza się ją za pomocą kilku wzorcowych substancji o znanej temperaturze topnienia między 50° a 300°. Następnie na papierze milimetrowym wykreśla się diagram, np. na osi X odkłada obserwowane temperatury topnienia kilku wybranych substancji, a na osi Y podane w piśmiennictwie temperatury topnienia tych samych substancji. Otrzymane punkty łączy się uzyskując odpowiednią krzywą. Z tak otrzymanego wykresu można następnie dla każdej dowolnej temperatury topnienia uzyskać potrzebną poprawkę.

Inny sposób sprawdzenia termometru polega na porównaniu odczytów obserwowanych na skali równolegle ogrzewanych termometru badanego i znormalizowanego termometru Anschütza ze skróconą skalą, wyrabianego dla kilku zakresów temperatur. Oba termometry umieszcza się np. w łaźni z kwasem siarkowym, ogrzewa do 250° (wyciąg, okulary!), a następnie po usunięciu palnika notuje odczyty z obu termometrów co 10°. Oczywiście należy wykonać kilka pomiarów w różnych przedziałach temperatur, po czym wykreślić odpowiednią krzywą odkładając na osi X temperaturę (co 10°), na osi Y poprawki. Z tak uzyskanej krzywej można następnie odczytać poprawkę dla dowolnej temperatury.

W praktyce studenckiej wyznaczanie poprawek, kalibrowanie termometrów nie jest potrzebne. Należy jednak zdawać sobie sprawę, że otrzymywane odczyty temperatur będą obarczone błędem, będą „nie korygowane".

WYPOSAŻENIE SZAFKI STUDENCKIEJ NIEZBĘDNE W PRACOWNI SYNTEZY ORGANICZNEJ

Chłodnica Liebiga długości 60 cm
Chłodnica kulkowa
Kolba do destylacji poj. 100 ml
Kolby kuliste długoszyjne 250 ml, 500 ml, 750 ml
Cylinder miarowy 100 ml
Butelka poj. 50 ml
Moździerz porcelanowy z pistlem
Parownice porcelanowe 2 szt. — średnicy 8 cm i 15 cm
Palniki gazowe 2 szt.

Kolby kuliste szyjokoszyjne 250 ml, 500 ml, 750 ml
Kolby trójszyjne 250 ml, 750 ml
Kolby stawkowe 250 ml, 750 ml
Kolby stożkowe po 2 szt. poj. 25 ml, 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml
Korki różnych wielkości, zwykłe i gumowe
Lejki silitowe 2 szt. o średnicy 4—5 cm i 9—10 cm
Lejki zwykłe 2 szt. o średnicy 5 cm i 12 cm
Lejek z płaszczem miedzianym do sączenia na gorąco — średnicy około 11 cm
Lejki 2 szt.; jedna do małych — druga do większych probówek
Łopatki 2 szt.; jedna metalowa — druga porcelanowa
Łyżeczki żelazne 8 szt.
Łaźnia wodna z przelewem
Łapy żelazne po 2 szt.: małe, średnie, duże
Probówki 10 szt.
Przedłużacz z bocznym tubusem
Pierścienie żelazne 2 szt. średnicy około 8 cm i 12 cm
Pręciki szklane różnej grubości i długości 2 szt.
Rozdzielacze 2 szt.: 250 ml i 500 ml
Rurka do chlorku wapniowego
Siatka azbestowa
Słoik 50 g
Statywy żelazne 2 szt.
Statyw do probówek
Szkiełka zegarkowe różnej wielkości 2 szt.
Termometr 360°
Trójnóg
Wkraplacz 50 ml
Rurki gumowe
Zamknięcie rtęciowe
Zlewki poj. 100 ml, 250 ml, 500 ml

1.11. PODSTAWOWE ZASADY OSTROŻNOŚCI W PRACY LABORATORYJNEJ ORAZ UDZIELANIE PIERWSZEJ POMOCY

Właściwości związków organicznych oraz burzliwy nieraz przebieg reakcji w toku wykonywanych prac preparatywnych stwarza wiele możliwości wywołania pożaru lub innych nieszczęśliwych wypadków, jeśli nie będą stale przestrzegane podstawowe prawidła ostrożnej pracy.

Najczęstsze są oparzenia płonącymi rozpuszczalnikami, oparzenia chemikaliami (najgroźniejsze dla oczu), poza tym istnieje niebezpieczeństwo zatrucia — najczęściej parami lub gazami.

Podczas większego pożaru może zapalić się na pracującym cała odzież i jeśli wtedy nie ugasi się jej odpowiednio, może dojść do oparzeń grożących śmiercią.

Nieostrożna praca z chlorem czy cyjanowodorem grozi również śmiertelnym zatruciem.

Najczęstszym źródłem oparzeń i pożarów jest nieostrożne obchodzenie się z palnymi rozpuszczalnikami (eter, benzyna, benzen, dwusiarczek węgla) oraz z metalicznym sodem.

Należy pamiętać, że żadnych operacji z lotnymi rozpuszczalnikami nie wolno wykonywać w otwartych naczyniach, nie zaopatrzonych w dobrą chłodnicę zwrotną, ponadto ogrzewanie należy prowadzić tylko na łaźni elektrycznej lub wodnej, nie wolno natomiast używać płomienia palnika na siatce lub na lejku Babo.

Nawet niewielkie ilości rozpuszczalników palnych należy oddestylować zgodnie ze wskazówkami podanymi na str. 46, w żadnym przypadku

nie wolno stosować odparowywania z łaźni wodnej w otwartych naczyniach.

Podczas jakichkolwiek operacji z lotnymi rozpuszczalnikami (ekstrakcja, przelewanie większych ilości) należy zwrócić uwagę, aby w bliskim sąsiedztwie nie było żadnego płomienia (palniki, papierosy itp.).

Wszelkie reakcje z metalicznym sodem powinny być przeprowadzane na łaźni elektrycznej, nie wodnej, ponieważ należy liczyć się zawsze z możliwością pęknięcia kolby, a tym samym z niebezpieczeństwem eksplozji i pożaru w chwili zetknięcia się sodu z wodą.

Przed wykonaniem jakiejkolwiek reakcji z metalicznym sodem należy bardzo dokładnie sprawdzić czy aparatura jest szczelna i czy nie jest uszkodzona. Odpadki metalicznego sodu zbiera się w przeznaczonym do tego celu naczyniu z naftą, po czym niszczy je doświadczony pracownik zakładu, najlepiej na dworze, dodając stopniowo małe ilości alkoholu. Do kolb, w których pozostają resztki sodu po reakcji, nie wolno w żadnym razie dodawać wody.

Innym źródłem nieszczęśliwych wypadków jest nieostrożne operowanie stężonymi kwasami, szczególnie kwasem chlorosulfonowym, mieszaniną nitrującą, stężonymi alkaliami, bromem — wdychanie par siarczanu dwumetylu, cyjanowodoru itp. Ponadto nieumiejętna praca może spowodować pęknięcie lub nawet eksplozję szklanej aparatury, a w związku z tym oparzenie substratami lub produktami reakcji.

Należy ściśle przestrzegać podstawowych ogólnych prawideł postępowania, a ponadto wskazówek podanych przy opisie syntez wymagających szczególnych środków ostrożności.

1. Należy zwrócić uwagę, aby aparatura w której przeprowadza się ogrzewanie substratów (krystalizacja) względnie reakcję egzotermiczną lub z wydzielaniem produktów gazowych, nie była szczelnie zamknięta, lecz miała połączenie z atmosferą dla wyrównania ciśnień. W przeciwnym razie grozi eksplozja, a tym samym okaleczenie szkłem, oparzenie produktem reakcji.

2. Do ewakuowania, ogrzewania i destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem nie wolno używać naczyń płaskodennych, np. kolb stożkowych. Do tego celu mogą służyć wyłącznie naczynia okrągłodenne, w przeciwnym razie grozi eksplozja i wyrzucenie zawartości naczynia na zewnątrz.

3. Podczas wszelkich prac, w których grozi jakiekolwiek niebezpieczeństwo, należy przede wszystkim chronić oczy, nosić okulary o mocnych szkłach lub lepiej specjalne okulary ochronne, których odpowiednia ilość powinna znajdować się w laboratorium.

Okulary ochronne należy nosić podczas:

a) destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, ewakuowania nowego eksykatora;

b) prac pod zwiększonym ciśnieniem, z zatopionymi rurami, z autoklawem;

c) oznaczania temperatury topnienia w kolbie wypełnionej kwasem siarkowym;

d) stapiania z alkaliami, z metalicznym sodem;

e) sporządzania amalgamatu sodowego;

f) wylewania do wody kwasu siarkowego, a w szczególności kwasu chlorosulfonowego. Kwas ten należy wylewać na lód pod wyciągiem, w przeciwnym razie nie można zapobiec gwałtownemu rozpryskiwaniu się parzącego płynu.

4. Należy zwrócić szczególną uwagę na zachowanie czystości rąk, naczyń, stołów przy pracach z silnymi truciznami, z cyjankiem sodowym lub potasowym, solami rtęci, związkami arsenu, alkaloidami. Substancje te należy przechowywać w słoikach dobrze zamkniętych. Związków trujących nie wolno umieszczać w szufladach do których np. kładzie się jakiekolwiek produkty spożywcze (bułki, owoce). Po ukończeniu pracy należy natychmiast dokładnie umyć ręce.

5. Reakcje, podczas których wydobywają się trujące pary lub gazy, brom, chlor, cyjanowodór, tlenki azotu, pary siarczanu dwumetylu, arsenowodór (redukcja żelazem zanieczyszczonym związkami arsenu), należy przeprowadzać wyłącznie pod dobrze działającym wyciągiem i wystrzegać się wdychania tych par.

Student rozpoczynający pracę w preparatyce powinien zapoznać się dokładnie z prawidłami ostrożnego postępowania.

Nieostrożna praca grozi wypadkiem nie tylko osobie wykonującej operacje chemiczne, lecz i najbliższym sąsiadom w laboratorium. Stąd wynika szczególna odpowiedzialność wobec współtowarzyszy, na co powinien zwrócić uwagę asystent kierujący ćwiczeniami.

Nieszczęśliwe wypadki mogą niekiedy zdarzyć się w laboratoriach organicznych, nawet jeśli przestrzega się przepisów ostrożności, a poza tym doświadczenie uczy, że mimo różnych upomnień i regulaminów środki ostrożności są często zaniedbywane przez studentów. Przeto w każdym laboratorium organicznym powinna znajdować się w widocznym miejscu apteczka zaopatrzona w:

a) środki opatrunkowe, jak: gaza, wata, lignina, bandaże, plaster;

b) najpotrzebniejsze leki oraz takie środki pomocnicze, jak roztwór: 5% wodorowęglanu sodowego, 0,5% wodorotlenku sodowego, 5% wodorotlenku amonowego, 1% kwasu octowego, 1% kwasu borowego, 0,5% kwasu mlekowego (cytrynowego lub winowego), 1% nadmanganianu potasowego, 5% tiosiarczanu sodowego, 1% azotanu srebrowego, 5% alkoholowy roztwór taniny, woda utleniona lub 1% roztwór chloroaminy T, jodyna, etanol, benzyna.

Powinny się również znajdować: woda wapienna, tlenek magnezowy, węgiel aktywny, środki wymiotne (np. chlorowodorek apomorfiny), środki przeczyszczające (siarczan sodowy lub magnezowy, olej rycynowy), tabletki od bólu głowy, krople walerianowe, Inoziemcova, oraz maści: bu-

tłuszczowa (zawierająca pikrynian p-aminobenzoesanu butylu), tranowa, borowa, cynkowa, poza tym azotyn sodowy, woda podwójnie destylowana, azotyn amylowy do wdychań.

Oprócz tego apteczka powinna być zaopatrzona w nożyczki, scyzoryk, pęsety i pipety do kropli.

Na sali ćwiczeń powinien stale znajdować się: a) koc przeciwpożarowy; b) skrzynia z piaskiem; c) gaśnice śniegowe.

W razie wybuchu pożaru na sali ćwiczeń, oparzenia się lub zatrucia kogokolwiek z pracujących, należy jak najszybciej wezwać asystenta, który pokieruje akcją gaszenia pożaru oraz udzielenia pierwszej pomocy.

Wszyscy studenci odrabiający preparatykę organiczną powinni znać zasady udzielania pierwszej pomocy.

W osobnym rozdziale są omówione podstawowe zasady zachowania się podczas pożaru oraz racjonalnego ratownictwa w najczęstszych oparzeniach i zatruciach w laboratorium organicznym.

Odpowiednia pomoc doraźna oraz udzielenie potrzebnych wyjaśnień lekarzowi, przyczyni się do jak najszybszego zlikwidowania skutków nieszczęśliwego wypadku.

1.11.1. ZACHOWANIE SIĘ W CZASIE POŻARU

W razie powstania pożaru nie wolno wywoływać paniki, trzeba zachować spokój i przytomność umysłu. Przede wszystkim należy zgasić wszystkie palniki w bliskim otoczeniu pożaru i usunąć łatwopalne materiały.

Osobę, na której zapaliło się ubranie, należy szybko oddzielić od terenu pożaru, natychmiast szczelnie owinąć kocem p-pożarowym. Następnie, po ugaszeniu palącej się odzieży, zdejmuje się ubranie z miejsc oparzonych ostrożnie, małymi kawałkami. W razie ciężkich oparzeń wzywa się natychmiast lekarza, w lżejszych — stosuje się zabiegi podane niżej (str. 35).

Mały pożar na stole gasi się zasypując ogień piaskiem. W razie większego pożaru używa się gaśnic, w które powinno być zaopatrzone każde laboratorium. Należy przy tym pamiętać, że w przypadku palenia się sodu lub potasu nie wolno używać gaśnic z czterochlorkiem węgla, gdyż może nastąpić wybuch.

Jeśli pali się olej lub organiczne rozpuszczalniki, nie wolno do gaszenia używać wody, bowiem powoduje ona rozpryskiwanie palącej się substancji. Największe zastosowanie przy gaszeniu pożarów w laboratorium chemicznym mają gaśnice z dwutlenkiem węgla (śniegowe).

1.11.2. PORAŻENIE PRĄDEM ELEKTRYCZNYM

Porażenie prądem elektrycznym następuje przeważnie w wyniku zetknięcia się ciała z odsłoniętymi przewodami prądu lub transformatorami wysokiego napięcia. Chorego usuwa się za pomocą drewnianej laski spod

działania prądu. Następnie stosuje się sztuczne oddychanie, podaje środki nasercowe oraz pobudzające ośrodek oddechowy.

1.11.3. SKALECZENIA

W przypadku małego skaleczenia z powierzchni rany usuwa się pincetą resztki obcej substancji, np. szkła, i obmywa wodą utlenioną (lub 1% roztworem chloroaminy T). Następnie, po zajodynowaniu wokoło okaleczonego miejsca, zakłada się opatrunek. Jeśli skaleczenia są poważniejsze i silnie krwawią, należy w celu wstrzymania krwawienia nałożyć opaskę uciskową i wezwać lekarza.

1.11.4. OPARZENIA

Jednym z częstszych następstw nieuważnej pracy w laboratorium organicznym są oparzenia spowodowane palącymi się rozpuszczalnikami, rozpalonymi przedmiotami, stężonymi kwasami, ługami, bromem itp. W lżejszych przypadkach udziela się pomocy na miejscu, w poważniejszych należy chorego odesłać natychmiast do lekarza. Poniżej podano sposoby udzielania pierwszej pomocy w oparzeniach zależnie od tego, czym zostały one spowodowane.

1. Oparzenia suche. Jeśli rozpalonymi przedmiotami lub palącymi się rozpuszczalnikami została oparzona niewielka powierzchnia ciała, udziela się pomocy w laboratorium, stosując przez 1—2 godz.:

a) okład z 5% alkoholowego roztworu taniny (często zmieniany), aż do ustania najsilniejszego bólu. Następnie miejsce uszkodzone przykrywa się maścią borową lub tranową, luźno bandażuje, aby utrudnić dopływ powietrza. W razie silnych bólów dobrze jest stosować maść butezynową (por. str. 33—34).

b) okład z 8%, zimnego roztworu wodorowęglanu sodowego lub 1—2% roztworu nadmanganianu potasowego.

2. Oparzenia gorącą wodą lub parą wodną — zabiegi jak podano powyżej.

3. Oparzenia stężonymi kwasami. Miejsce oparzone przemywa się dokładnie dużą ilością zimnej wody, a następnie 5% roztworem wodorowęglanu sodowego lub 0,5% roztworem wodorotlenku sodowego. W razie uszkodzenia skóry stosuje się maść butezynową.

4. Oparzenia stężonymi alkaliami. Oparzenia przemywa się dużą ilością wody, następnie 1% roztworem kwasu octowego. Nakłada się opatrunek z maści tranowej lub borowej.

5. Oparzenia stopionym metalicznym sodem. Drobne kawałki sodu usuwa się pincetą z powierzchni skóry, następnie uszkodzone miejsce przemywa zimną wodą, potem 1% kwasem octowym, przykrywa gazą nasyconą olejem, maścią borową lub tranową.

6. Oparzenia bromem. Brom zmywa się szybko z powierzchni skóry benzyną (frakcja 80—100°) lub etanolem, następnie 5% roztworem tiosiarczanu sodowego lub 5% roztworem wodorowęglanu sodowego. Na miejsce oparzone stosuje się okład z oliwy lub zakłada opatrunek z maści tranowej.

7. Oparzenia fosforem białym. Miejsce oparzone przemywa się szybko dużą ilością 5% roztworu siarczanu miedziowego lub zanurza do 1% wodnego roztworu azotanu srebrowego, potem stosuje okład z emulsji akryflawiny. Jeśli bóle są silne (oparzenia fosforem są wyjątkowo bolesne), najlepszy jest opatrunek z maści butezynowej. W poważniejszych przypadkach konieczna jest zawsze pomoc lekarska.

8. Oparzenia fenolem i jego pochodnymi. Resztki fenolu zmywa się szybko z powierzchni ciała alkoholem etylowym, następnie wodą wapienną lub 1% roztworem bromu. Zakłada się opatrunek z maści cynkowej.

9. Oparzenia siarczanem dwumetylu. Miejsce oparzone przemywa się szybko stężonym roztworem wodorotlenku amonowego, następnie stosuje okład z rozcieńczonego roztworu wodorotlenku amonowego.

10. Oparzenia oczu. Jeżeli oparzenie zostało spowodowane stężonymi kwasami, oczy przemywa się najpierw zimną wodą, a następnie 1% roztworem sody; jeżeli rozcieńczonymi kwasami — przemywa się 1% roztworem sody. Przy oparzeniach substancjami alkalicznymi oczy przemywa się najpierw zimną wodą, a następnie 1% roztworem kwasu borowego. Po udzieleniu pierwszej pomocy każdego chorego należy jak najszybciej przesłać do lekarza okulisty.

1.11.5. ZATRUCIA

Zatrucia substancjami organicznymi mogą być spowodowane wdychaniem par związków trujących lub też użyciem tych związków do wewnątrz. Zasada udzielania pierwszej pomocy w tych wypadkach polega na jak najszybszym usunięciu substancji trujących z organizmu.

Stosuje się płukanie żołądka, środki wymiotne oraz przeczyszczające. Można również zmniejszyć siłę działania trucizn przez ich rozcieńczenie w organizmie lub strącenie.

Najczęstsze zatrucia w pracowniach są następujące:

1. Alkaliami. Choremu podaje się środki zobojętniające, jak 0,5% roztwór kwasu octowego, cytrynowego, mlekowego lub winowego. Ze środków osłaniających najstosowniejsze jest mleko i białko jaja. Nie wolno stosować płukania żołądka ani używać środków wymiotnych i przeczyszczających.

2. Kwasami. Stosuje się analogiczne środki zobojętniające, np. wodę wapienną, tlenek magnezowy. Nie wolno stosować środków wymiotnych i węglanów. Poleca się środki osłaniające, jak białko jaja, mleko, odwar siemienia lnianego. W razie zapaści stosuje się środki pobudzające.

3. Aniliną i jej pochodnymi. Zatrucie to może nastąpić wskutek zwilżenia skóry na dużej powierzchni, wdychania par lub użycia aniliny do wewnątrz.

W pierwszym przypadku należy zmywać powierzchnię skóry 1% roztworem kwasu solnego.

W przypadku zatrucia parami aniliny należy przenieść chorego do dobrze przewietrzonego pomieszczenia. Dożylnie podaje się 10 ml 2% tiosiarczanu sodowego, doustnie — witaminę C, środki pobudzające, jak np. czarną kawę oraz środki wzmacniające, np. glukozę. Jeżeli anilinę użyto do wewnątrz, stosuje się płukanie żołądka, środki wymiotne (roztwór mydła, chlorowodorek apomorfiny) oraz środki przeczyszczające. Nie wolno podawać do wewnątrz tłuszczu, mleka i alkoholu.

4. Związkami arsenu. Stosuje się środki wymiotne lub płukanie żołądka wodą z dodatkiem tlenku magnezowego. Do wewnątrz najlepszą odtrutką jest BAL lub mieszanina równych części wodorotlenku magnezowego i wodorotlenku żelazowego. Stosuje się również 5% roztwór tiosiarczanu sodowego. Następnie choremu podaje się duże ilości mleka, witaminę C, białko jaja lub 5 g albuminy rozpuszczonej w zimnej wodzie.

5. Solami baru. Stosuje się środki wymiotne lub podaje do wewnątrz, co 10 minut, łyżkę stołową 10% roztworu siarczanu magnezowego. Poleca się również płukanie żołądka 1% roztworem siarczanu sodowego lub magnezowego. Jako środek osłaniający podaje się mleko, białko jaja, roztwór albuminy.

6. Benzenem. Zatrucie to jest najczęściej wywołane wdychaniem par benzenu. W przewlekłym zatruciu najwłaściwsze jest leczenie klinicz-ne. W razie lekkich objawów zatrucia (bóle głowy, mdłości, szum w uszach, bladość skóry itp.) należy chorego ułożyć w dobrze przewietrzonym pomieszczeniu. Podaje się duże ilości witaminy C, mleko oraz środki pobudzające. Jeśli benzen użyto do wewnątrz, wskazane jest płukanie żołądka, stosowanie środków przeczyszczających lub wymiotnych, do wewnątrz — mleko, witamina C, podskórnie — środki pobudzające.

7. Bromem. Zatrucie może być wywołane wdychaniem par bromu lub użyciem bromu do wewnątrz. W przypadku zatrucia parami należy przepłukać górne drogi oddechowe (nos, gardło) 0,5% roztworem tiosiarczanu sodowego lub węglanu sodowego; można stosować inhalację amoniaku, pić chłodny napar z mięty lub zimne mleko.

W przypadku użycia bromu do wewnątrz stosuje się środki wymiotne lub płukanie żołądka 0,5% roztworem tiosiarczanu sodowego. Do wewnątrz podaje się 5% roztwór sody, tlenek magnezowy, zawiesinę węgla, mleko, środki moczopędne. Należy zapobiegać omdleniu.

8. Cyjankami alkalicznymi. Sposób ratowania zatrutych cyjanowodorem i jego solami opiera się na reakcji azotynu sodowego z hemoglobiną i powstawaniu w ten sposób methemoglobiny, która łącząc się z cyjankami daje cyjanomethemoglobinę. Cyjanomethemoglobina jest już mało toksyczna.

Klinicznie sprawdzony sposób ratowania ciężko zatrutych cyjanowodorem polega na:

a) ułożeniu zatrutego w pokoju przewietrzonym i zastosowaniu sztucznego oddychania z podaniem do inhalacji azotynu amylu w ciągu 15—30 sekund;

b) natychmiastowym zastosowaniu wstrzyknięcia dożylnego roztworu azotynu sodowego ($NaNO_2$) w stosunku 0,3 g na 50 kg ciężaru ciała. Wstrzyknięcie należy wykonywać bardzo powoli, w ciągu 4—5 minut. Natychmiastowe, powolne wstrzyknięcie azotynu sodowego ma decydujące znaczenie w ratowaniu zatrutego, gdyż każda minuta zwłoki decyduje o życiu;

c) po wstrzyknięciu azotynu sodowego stosuje się dożylne wstrzyknięcie roztworu tiosarczanu sodowego ($Na_2S_2O_3$) w stosunku 25 g na 50 kg ciężaru ciała (50% roztwór wodny tiosiarczanu sodowego).*

Wstrzyknięcie to wykonywać należy również bardzo powoli (w ciągu 10 minut), z szybkością 5 ml na minutę. Zaleca się ponowne zastosowanie wziewania azotynu amylowego w ciągu 15—30 sekund, zwłaszcza gdy zatruty ponownie traci przytomność.

W ciągu 48 godzin należy obserwować zatrutego czy oznaki ponownego zatrucia nie powtarzają się (utrata przytomności), co wymaga z kolei ponownego zastosowania zabiegów.

Podany sposób ratowania zatrutych cyjanowodorem wymaga, aby w laboratorium przygotowane były ampułki z azotynem sodowym i tiosiarczanem sodowym w rozcieńczeniach podanych wyżej oraz azotyn amylowy do wziewań.

9. Fenolem i jego pochodnymi. Stosuje się środki wymiotne oraz płukanie żołądka wodą wapienną lub 3% roztworem tlenku magnezowego. Środki wyżej wymienione podaje się również doustnie. Nie wolno stosować substancji tłuszczowych i alkoholu, natomiast poleca się środki pobudzające (podskórnie — kamforę, kardiazol, kofeinę).

10. Siarczanem dwumetylu. Zatrucia najczęściej są następstwem wdychania par siarczanu dwumetylu. Należy zmienić ubranie zatrutego, a następnie umieścić go w pokoju, w którym powietrze jest przesycone parami amoniaku. Do wewnątrz podaje się 4% roztwór sody lub tiosiarczanu sodowego.

* Azotyn sodowy przygotowuje się w ampułkach przez rozpuszczenie 0,3 g w 10 ml wody podwójnie destylowanej. Tiosiarczan sodowy przygotowuje się przez rozpuszczenie 25 g w 50 ml wody podwójnie destylowanej.

11. Rtęcią i jej solami. Zatrucia mogą być spowodowane wdychaniem par lub użyciem do wewnątrz rozpuszczalnych trujących soli rtęci. W drugim przypadku stosuje się energiczne przepłukiwanie żołądka wodą z dodatkiem siarczanu magnezowego lub wodorotlenku magnezowego. Do wewnątrz podaje się dużą ilość odtłuszczonego mleka lub białko jaja, 50 g glukozy oraz 20 g wodorowęglanu sodowego. Resztki rtęci można absorbować podając choremu węgiel chłonny.

12. Gazami trującymi (arsenowodór, fosgen, gaz świetlny, tlenki azotu, tlenek węgla, siarkowodór, dwutlenek siarki). Zatrutych należy natychmiast przenieść do dobrze przewietrzonego pokoju.

W razie omdlenia stosuje się sztuczne oddychanie; chorego, który odzyskał przytomność, zawija się w ciepły koc, podaje mu duże ilości mleka, stosuje środki pobudzające, jak: kofeinę, czarną kawę itp.

W poszczególnych przypadkach dodatkowo stosuje się w zatruciu:

a) arsenowodorem. Wdychanie powietrza wzbogaconego tlenem. Doustnie 2% roztwór tiosiarczanu sodowego, witaminę C, duże ilości mleka oraz herbatę z dodatkiem eufiliny. Dobre wyniki daje stosowanie BAL oraz dożylnie glukozy;

b) fosgenem. Podaje się do wdychania rozcieńczony roztwór wodorotlenku amonowego, domięśniowo — 10% *Calc. gluconatum*;

c) tlenkami azotu. Wdychanie powietrza nasyconego parami amoniaku. Do wewnątrz — rozcieńczone roztwory alkaliów lub 2% roztwór tiosiarczanu sodowego;

d) tlenkiem węgla. Doustnie podaje się 0,5% wodny roztwór nadtlenku wodoru (łyżkę stołową co 10 minut), dożylnie roztwór fizjologiczny NaCl, domięśniowo 0,02 *Lobelinum hydrochloricum* (pobudza ośrodek oddechowy).

13. Gazami żrącymi (amoniak, chlor, chlorowodór, bromowodór). Zatrutego wynosi się natychmiast na świeże powietrze, jeżeli jest nieprzytomny, stosuje się sztuczne oddychanie, a następnie w zatruciu amoniakiem — inhalację z rozcieńczonego kwasu octowego, a w przypadku zatrucia pozostałymi gazami — inhalację amoniaku.

Rozdział 2

2.1. OCZYSZCZANIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Praca preparatywna, której celem jest otrzymanie jednorodnego związku chemicznego, składa się z dwóch zasadniczych etapów:

a) właściwej syntezy;

b) wyodrębniania substancji poszukiwanej.

Etap drugi sprowadza się do oddzielania substancji właściwej od różnych produktów ubocznych, wtórnych, nie przereagowanych substancji wyjściowych itp. Większość reakcji związków organicznych nie przebiega do końca (substancje wyjściowe nie znikają całkowicie), ponadto reakcje rzadko są jednokierunkowe — właściwej reakcji towarzyszą uboczne produkty reakcji mogące częściowo reagować dalej, co powoduje tworzenie się różnego rodzaju zanieczyszczeń, częściowo nawet smolistych. Z tego powodu niejednokrotnie wyodrębnianie właściwego produktu reakcji trwa znacznie dłużej od samej syntezy, wymaga wielu zabiegów i znajomości potrzebnej tu, różnorodnej metodyki.

Do rozdzielenia poszczególnych związków wykorzystuje się nie tylko różnice we właściwościach fizycznych, lecz również i chemicznych, np. różnice w zdolności tworzenia połączeń zjonizowanych.

W wyniku zastosowanego toku wyodrębniania otrzymuje się syntetyzowany związek w postaci tzw. produktu surowego, który w zależności od stanu skupienia oczyszcza się dalej przez krystalizację, sublimację (substancje stałe) lub destylację (ciecze). Wskazówki odpowiedniego postępowania dla poszczególnych związków podano w przepisach preparatywnych (rozdz. 4, str. 170).

W celu ustalenia tożsamości lub czystości otrzymywanej substancji stałej oznacza się temperaturę topnienia, dla substancji ciekłej — temperaturę wrzenia. Wskazane jest również oznaczenie wartości R_f metodą chromatografii cienkowarstwowej (str. 143).

2.1.1. DESTYLACJA

Oczyszczanie substancji przez destylację oraz oznaczanie temperatury wrzenia

Destylacja jest zabiegiem bardzo często stosowanym w preparatyce organicznej zarówno w celu oddzielenia lotnego produktu od nielotnych

domieszek, jak i do rozdzielenia mieszaniny kilku substancji, różniących się prężnościami par (destylacja frakcyjna). Destylacja jest ponadto podstawą analitycznej metody oznaczania temperatury wrzenia substancji ciekłych, która stanowi kryterium w ocenie ich czystości.

Destylacja polega na przemianie substancji w stan pary i następnym jej skropleniu w innym już miejscu, po przeprowadzeniu przez aparaturę chłodzącą. Podstawowym warunkiem zastosowania tej metody jest możliwość przejścia oczyszczanej substancji w stan pary bez jednoczesnego rozkładu. Dlatego to destylację pod zwykłym ciśnieniem stosuje się wyłącznie do substancji o niewielkich cząsteczkach, których temperatura wrzenia leży poniżej 200°. Dla substancji wysokowrzących stosuje się destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Substancje stałe destyluje się tylko wtedy, i to z reguły pod zmniejszonym ciśnieniem lub z parą wodną, jeżeli oczyszczanie przez krystalizację nie daje wyników. W preparatyce organicznej destylacja jest stosowana najczęściej jako środek oczyszczania syntetyzowanych związków oraz w celu oczyszczania substancji wyjściowych.

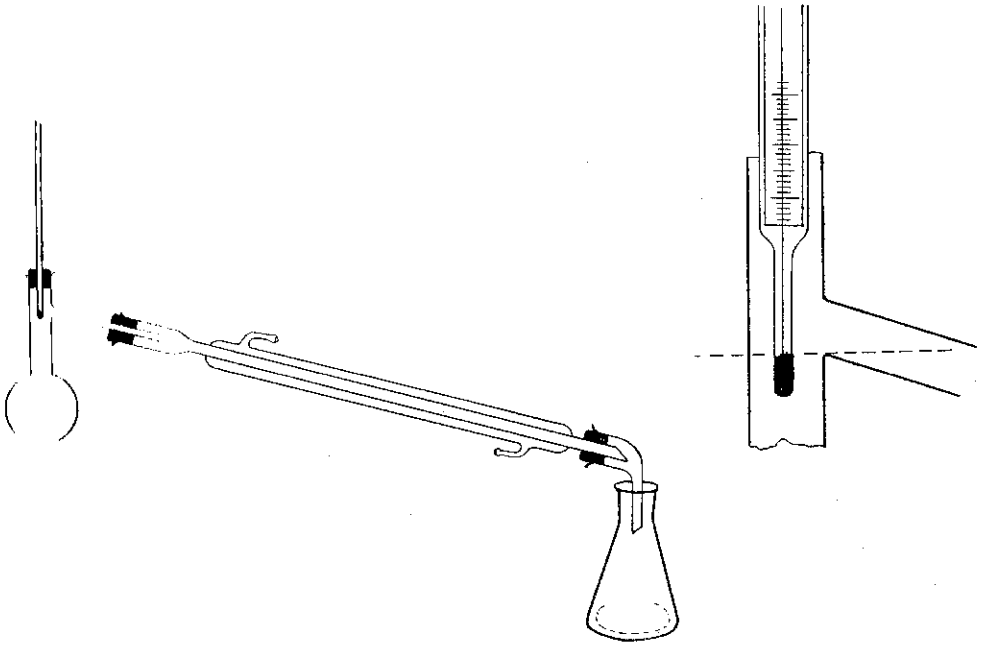
Wszelkie substancje wyjściowe ciekłe, zwłaszcza przechowywane czas dłuższy w magazynie i niedokładnie znanego stopnia czystości, powinny być bezwzględnie destylowane przed użyciem. Destylację zwykłą stosuje się oczywiście tylko po sprawdzeniu w piśmiennictwie chemicznym (np. Kalendarz chemiczny), że temperatura wrzenia danego produktu nie leży powyżej 200°.

Temperatura wrzenia jest, jak wiadomo, temperaturą, w której prężność pary substancji osiąga wartość ciśnienia atmosferycznego. Substancje czyste jednorodne charakteryzują się swoistą stałą temperaturą wrzenia (praktycznie w granicach 1—2°), doprowadzane ciepło zużywa się na ciepło parowania w stałej temperaturze. Zmiana temperatury wrzenia w toku destylacji dowodzi, że substancja nie jest czysta i mamy do czynienia z mniej lub bardziej złożoną mieszaniną.

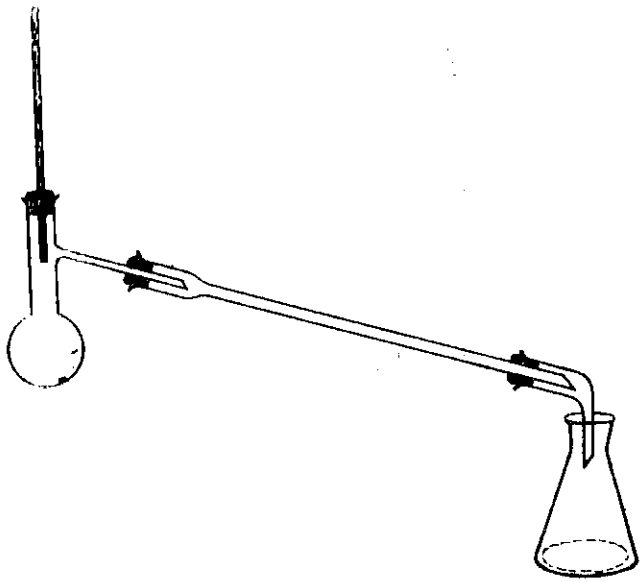
W preparatyce organicznej student ma z reguły do czynienia z substancjami opisanymi, o znanej temperaturze wrzenia, podanej w przepisach preparatywnych, podręcznikach lub kalendarzu chemicznym. Destylacja spełnia cel podwójny: daje oczyszczenie substancji, oddzielenie od domieszek oraz pomiar temperatury wrzenia, na podstawie którego stwierdza się tożsamość substancji (zgodność obserwowanej temperatury z podaną w piśmiennictwie) oraz stopień jej czystości. Oczyszczanie substancji drogą zwykłej destylacji jest tylko wtedy celowym zabiegiem, gdy zanieczyszczeń jest ilościowo niewiele i różnią się dość znacznie lotnością od substancji oczyszczanej.

Wykonanie destylacji. Zestawienie potrzebnej aparatury do destylacji pod zwykłym ciśnieniem oraz oznaczenia temperatury wrzenia przedstawiają ryc. 34 i 35.

Aparatura składa się z kolby destylacyjnej (kolba kulista z boczną ru-



Ryc. 34. Zestaw do destylacji (wg Nautrupa).



Ryc. 35. Zestaw do destylacji.

ką kondensacyjną), chłodnicy Liebiga, przedłużacza, który może być pominięty oraz odbieralnika (kolba stożkowa). Dla cieczy wrzących powyżej 150° zamiast chłodnicy Liebiga (ryc. 34) należy użyć chłodnicy powietrznej (ryc. 35), ponieważ duża różnica w temperaturze wody chłodzącej i destylatu może spowodować pęknięcie chłodnicy. Cała aparatura powinna być dokładnie sucha, wszystkie korki szczelnie dopasowane, otwory zaś starannie wywiercone.

Odrabiających ćwiczenia należy od początku przyzwyczajać do bardzo starannego i estetycznego zestawiania aparatury. Niedopuszczalne są brudne i mokre naczynia, uszczelnianie korków papierkami, wszelkie skrzywienia tam, gdzie połączenia mają być w jednej płaszczyźnie itp. Łapy powinny być wyłożone korkiem lub suknem, aby zabezpieczyć szkło przed zgnieceniem.

Badany płyn wlewa się przez lejek w ilości nie większej niż $^1/_2$ $^2/_3$ objętości kolby. Przed rozpoczęciem destylacji, jak również każdego ogrzewania do wrzenia, wrzuca się do płynu kawałek niepolewanej porcelany (wielkości $^1/_3$ ziarna grochu) w celu zapewnienia równomiernego wrzenia. Nie należy go wrzucać do gorącego płynu, ponieważ może to spowodować gwałtowne wydzielenie pary i wypienienie substancji. Ogrzewa się w łaźni wodnej, powietrznej lub na siatce zależnie od temperatury wrzenia destylowanej cieczy.

Substancje bardzo wrażliwe, skłonne do rozkładu pod wpływem przegrzania destyluje się z łaźni olejowej lub metalowej, przy tym temperatura łaźni powinna być o około 20° wyższa od temperatury wrzenia*.

Należy ogrzewać dość szybko do rozpoczęcia destylacji, tj. pojawienia się pierwszych kropel u wylotu chłodnicy, następnie reguluje się ogrzewanie tak, aby destylat przechodził z szybkością 1—2 kropel na 2 sekundy i rozpoczyna notowanie temperatury. Zbierający się destylat stanowi tzw. p r z e d g o n.

W przypadku destylacji związków dość czystych, temperatura podnosi się szybko i ustala po oddestylowaniu niewielkiej ilości cieczy (kolejne odczyty na termometrze w bliskich odstępach czasu, np. kilku sekund, czy kilku kropel destylatu, są jednakowe) — zmienia się wtedy odbieralnik i zbiera tzw. f r a k c j ę g ł ó w n ą, właściwą czystą substancję (odbieralnik powinien być zważony). Destylację prowadzi się tak, aby pierścień pary cieczy, widoczny w szyjce kolbki, był utrzymywany nieco nad wylotem rurki kondensacyjnej. Destylacja powinna przebiegać równomiernie. Wskazania termometru należy odczytywać w równych odstępach czasu przy tej samej szybkości destylacji. Przy niedostatecznym dopły

* Po uzyskaniu dużego doświadczenia preparatywnego można destylować niewielkie ilości wrażliwej substancji ogrzewając kolbę bezpośrednio płomieniem — ogrzewanie powinno być jednak bardzo równomierne.

wie par destylatu wskazania termometru będą za niskie, przy zbyt silnym ogrzewaniu może nastąpić przegrzanie cieczy i wskazania będą zbyt wysokie. Gdy obserwowana temperatura od początku frakcji głównej przekroczy granicę 1—2°, zmienia się ponownie odbieralnik, przechodzą już bowiem zanieczyszczenia wyżej wrzące, tzw. p o g o n.

Destylowana substancja jest związkiem czystym, jeżeli 80—90% użytej ilości destyluje w granicach 0,5—1°, a przedgon i pogon są niewielkie. Pod koniec destylacji temperatura podnosi się nawet w przypadku braku pogonu, wskutek przegrzewania się minimalnych ilości cieczy pozostających w kolbie.

O ile temperatura wrzenia wzrasta poza granice 1—2°, a pozostałość w kolbie jest jeszcze dość znaczna, destylację prowadzi się dalej zbierając pogon. Jeżeli przedgon i pogon lub jedna z tych frakcji stanowi dość znaczny procent destylowanej cieczy, substancja wyjściowa jest mieszaniną i w celu jej rozdzielenia na składniki jednorodne należy zastosować destylację frakcyjną (str. 49).

Obserwowana temperatura wrzenia w toku oczyszczania lub sprawdzania czystości znanej lub spodziewanej substancji powinna być bardzo zbliżona do podanej w przepisie lub kalendarzu chemicznym. Niewielkie odchylenia są zawsze dopuszczalne z uwagi na różnice w ciśnieniu atmosferycznym oraz niedokładności termometru.

Dla rozpoczęcia zbierania frakcji głównej istotna będzie nie tyle temperatura wrzenia podana w piśmiennictwie, ile jej ustalenie się podczas destylacji. I tak np. w toku destylacji aniliny byłoby błędne rozpoczęcie zbierania frakcji głównej dopiero w temp. 191°, gdyż wtedy większość produktu zostałaby zebrana w przedgonie; temperatura wrzenia aniliny wynosi przeważnie 189—190°.

Przebieg destylacji jest wskazane przedstawić w postaci tabeli (tab. 2).

Tabela 2

Destylacja .....

Frakcja	Temp. wrzenia	Wydajność	Uwagi
Przedgon			
Frakcja główna			Szybkość destylacji Odczyt robiony co .....
Pogon			

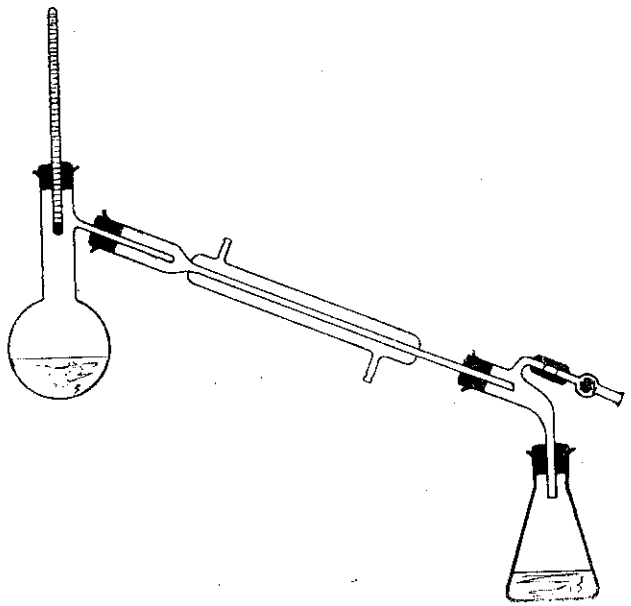
Wpływ zmian w ciśnieniu atmosferycznym na temperaturę wrzenia przedstawia tabela 3.

Poniżej podano kilka przykładów aparatu do destylacji, używanych w pracach preparatywnych.

Tabela 3

Związek	Ciśnienie mm Hg 760	Ciśnienie mm Hg 740	Temp. wrzenia °C
Woda	+		100
Benzen	+		80,36
Woda		+	99,26
Benzen		+	79,50

Ryc. 36 przedstawia zestaw do destylacji substancji w warunkach zabezpieczających od dostępu wilgoci. Tubus przedłużacza łączy się z atmosferą za pomocą rurki z suchym, świeżo prażonym chlorkiem wapniowym, kładąc na dno i wierzch zwitek waty szklanej lub zwykłej.

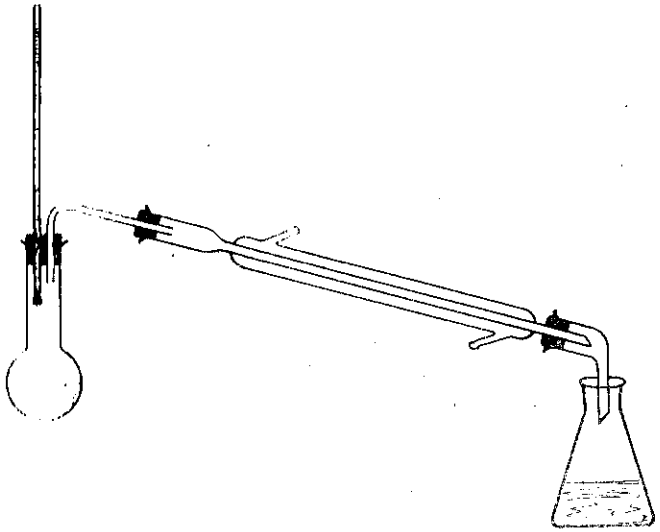


Ryc. 36. Zestaw do destylacji z zabezpieczeniem od dostępu wilgoci.

Ryc. 37 przedstawia zestaw umożliwiający oddestylowanie produktu reakcji, związków ubocznych lub rozpuszczalnika bezpośrednio z kolby, w której była wykonana synteza. Zabezpiecza to od strat przy przelewaniu.

Podana aparatura nie jest odpowiednia do destylacji produktów reakcji wtedy, gdy potrzebne jest dokładne obserwowanie temperatury wrzenia. Umocowanie termometru (z konieczności) daje zawyżone wartości temperatury wrzenia.

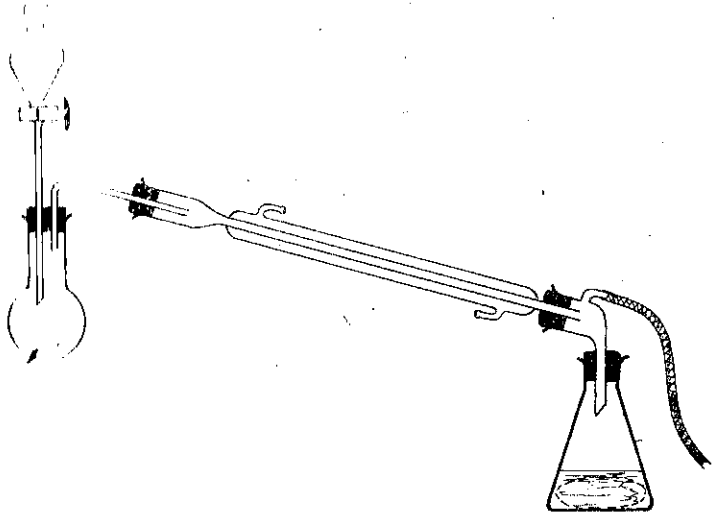
W przypadku rozpuszczalników palnych (eter, benzen) stosuje się jako odbieralnik kolbę ssawkową; na boczną rurkę nakłada się rurkę gumową,



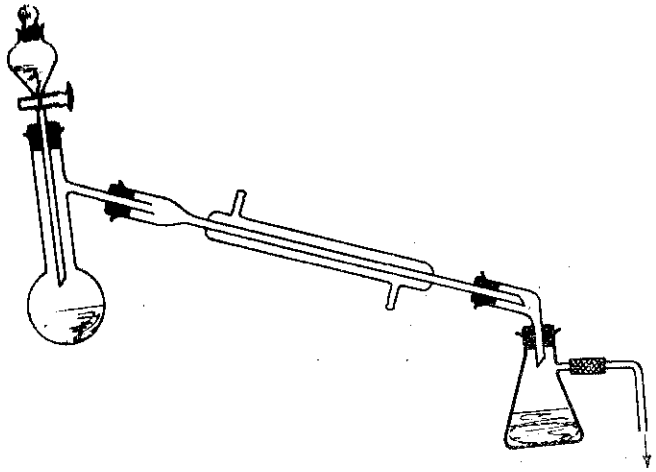
Ryc. 37. Zestaw do bezpośredniego oddestylowywania z kolby, w której przeprowadzono syntezę.

której koniec opuszcza się do zlewu lub na podłogę (porównaj ryc. 38). Źródłem ciepła jest łaźnia wodna ogrzewana elektrycznie lub łaźnia elektryczna (p. ryc. 14).

Rycina 39 przedstawia aparaturę do oddestylowania rozpuszczalników z ekstraktów otrzymywanych w toku prowadzonej syntezy. Zestaw ten umożliwia dostosowanie objętości kolby do objętości substancji pozosta-



Ryc. 38. Zestaw do oddestylowywania łatwopalnych rozpuszczalników.



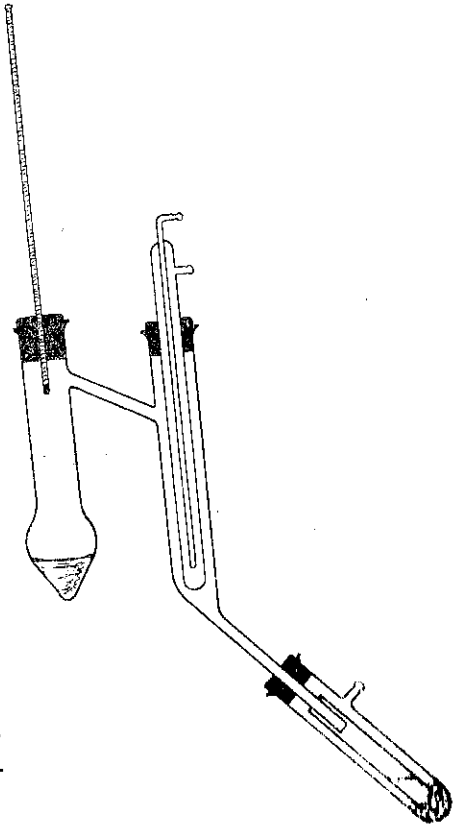
Ryc. 39. Zestaw do zagęszczania ekstraktów.

jącej po oddestylowaniu rozpuszczalnika. Substancję tę bezpośrednio potem (bez strat wskutek przelewania) można poddać destylacji. Po każdej przerwie w ogrzewaniu należy pamiętać o dodaniu nowego kawałka niepolerowanej porcelany.

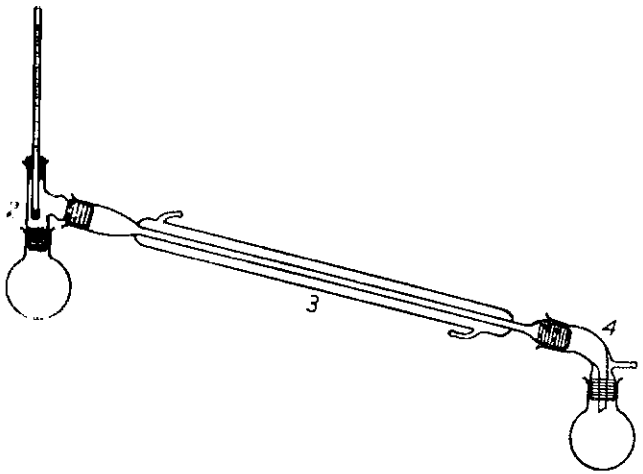
Ekstrakt dolewa się przez wkraplacz w toku destylacji; szybkość wkraplania powinna być dostosowana do szybkości oddestylowywania rozpuszczalnika. Jeżeli pozostałość jest substancją stałą lub będzie następnie destylowana, np. pod zmniejszonym ciśnieniem, z innej kolby (pozostałość po zagęszczeniu wyciągu), wtedy zamiast kolby destylacyjnej lepiej użyć kolbę stożkową. Kształt kolby stożkowej pozwala na wyjęcie lub wypłukanie pozostałości bez większych strat.

Dla przeprowadzenia destylacji kilku gramów substancji, tj. w skali półmikro wygodny w użyciu zestaw przedstawia ryc. 40.

Studentom, którzy uzyskali już pewne doświadczenie preparatywne, a zwłaszcza odznaczają się staranną



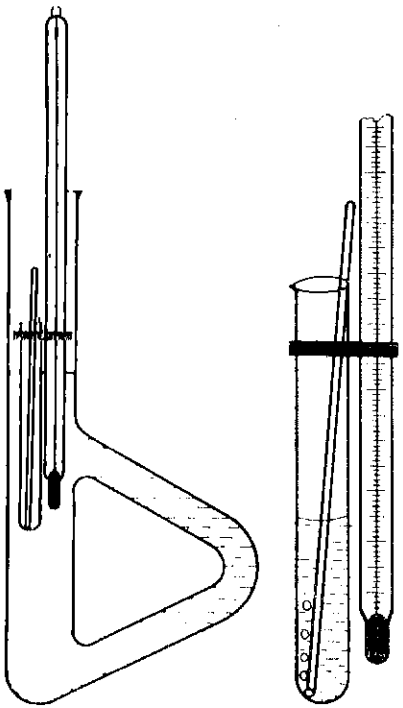
Ryc. 40. Zestaw do destylacji w skali półmikro.



Ryc. 41. Zestaw do destylacji z połączeniami na szlif.

pracą, należy stopniowo umożliwiać posługiwanie się aparaturą szlifową. Klasyczny zestaw dla przeprowadzenia destylacji pod zwykłym ciśnieniem przedstawia ryc. 41.

Do opisanego zestawu nie jest konieczne użycie kosztownego termometru ze szlifem, termometr bez szlifu można umocować w górnym otworze nasadki (*2*) za pomocą zwykłego korka. Wylot przedłużacza (*4*) można połączyć za pomocą kawałka węża gumowego z rurką do chlorku wapniowego. Dla cieczy wrzących > 150° należy użyć w miejsce chłodnicy wodnej (*3*), chłodnicę powietrzną (ryc. 32 *a*).



Ryc. 42. Aparat do oznaczania temperatury wrzenia w skali mikro (wg Nauropa).

2.1.1.1. OZNACZANIE TEMPERATURY WRZENIA W SKALI MIKRO

Oznaczenie temperatury wrzenia w skali mikro (gdy posiadana ilość substancji nie pozwala na przeprowadzenie destylacji) wykonuje się metodą Siwolobowa, wg poniżej podanych wskazówek. W probówce średnicy około 5 mm i wysokości 5 cm umieszcza się końcem zatopionym do góry kapilarę, stosowaną do oznaczania temperatury topnienia (długości 3 — 4 cm), po czym wprowa-

dza 2 krople badanej cieczy. Probówkę przymocowuje się do termometru umieszczonego w aparacie do oznaczania temperatury topnienia, a następnie ogrzewa palnikiem do rozpoczęcia równomiernego wydzielania się pęcherzyków z kapilary. Po usunięciu palnika należy uważnie obserwować temperaturę, w której pęcherzyki przestają się wydzielać, a płyn zostaje wciągnięty do kapilary — jest to temperatura wrzenia badanej substancji (ryc. 42).

2.1.1.2. DESTYLACJA FRAKCYJNA

Podczas wyodrębniania produktów reakcji, oczyszczania substancji wyjściowych bądź rozpuszczalników, konieczne jest często rozdzielenie 2 lub kilku związków o zbliżonej lotności i występujących w podobnych ilościach. Przez zwykłą destylację takiej mieszaniny nie osiąga się rozdzielenia, ponieważ przedgon i pogon stanowią wtedy dużą część całego destylatu, a granice temperatur wrzenia wszystkich frakcji są bardzo szerokie. Problem ten rozwiązuje tzw. destylacja frakcyjna.

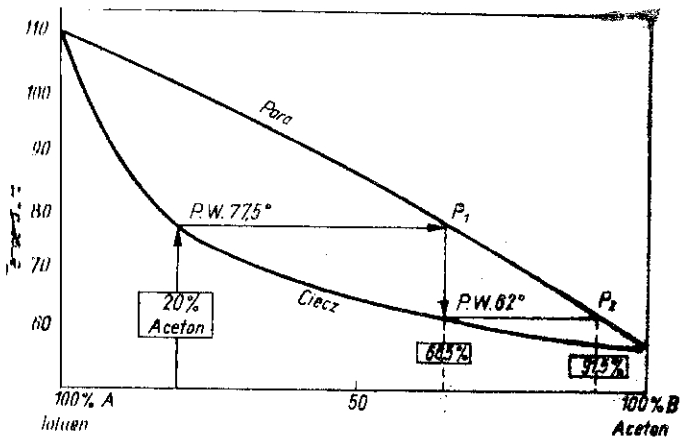
W skali laboratoryjnej korzystne rozdzielenie składników frakcjonowanej mieszaniny uzyskuje się tylko wtedy, gdy temperatury wrzenia poszczególnych składników różnią się dostatecznie, co najmniej o 10°. Rozdzielenie składników bliskowrzących możliwe jest tylko w skali przemysłowej za pomocą specjalnych kolumn rektyfikacyjnych, o bardzo precyzyjnej konstrukcji, np. aparatury Podbielniaka.

Destylacja frakcyjna jest niczym innym, jak kilka lub wielokrotnie powtórzoną destylacją zwykłą. W toku zwykłej destylacji zbiera się szereg frakcji o wzrastającej temperaturze wrzenia, następnie łączy z sobą frakcje niżej wrzące, a oddzielnie frakcje wyżej wrzące i poddaje je ponownej destylacji. Jeżeli łączenie bliskich sobie frakcji i ponowną ich destylację powtórzy się wielokrotnie, uzyskuje się oddzielenie najniżej wrzącego składnika od najwyżej wrzącego w skrajnych frakcjach tych destylacji. Postępowanie takie jest oczywiście bardzo żmudne i mało efektywne, toteż zastępuje je działanie deflegmatora lub kolumny frakcyjnej, przyrządów, które służą do wykonywania destylacji frakcyjnej.

Istnieje szereg typów kolumn (p. ryc. 11) od najprostszych, jak typ Hempla (rura wypełniona pierścieniami szklanymi), do najbardziej pomysłowych, kosztownych i bardzo wydajnych, jednak zasada ich działania jest ta sama. Kolumnę stanowi najczęściej pionowa rura, przez którą przechodzą pary destylowanej cieczy i ulegają częściowemu skropleniu. Utworzony kondensat (flegma) spływa wzdłuż kolumny ku dołowi. Mniej lotny składnik skrapla się od razu, pary zaś wzbogacają się w składnik bardziej lotny i w wyższych częściach kolumny z kolei ulegają znowu częściowemu skropleniu. Wznoszące się ku górze pary przeciskają się przez skroplone już frakcje, następuje dokładna wymiana ciepła — najlotniejsze składniki kondensatu przechodzą w parę, a najcięż-

:ze skraplają się. Odbywa się zatem szereg cząstkowych odparowań i skroplеń, szereg cząstkowych destylacji na różnych poziomach kolumny.

Rezultatem działania kolumny, tj. tych wielu destylacji, jest rozdział składników mieszaniny. Po dostatecznie długim czasie i ustaleniu się



Ryc. 43. Krzywe destylacji mieszaniny aceton-toluen.

równowagi, składnik o najniższej temperaturze wrzenia zbiera się w górnej części kolumny, natomiast składnik o najwyższej temperaturze wrzenia spływa do kolby.

Nie wszystkie jednak mieszaniny związków, nawet różniących się dość znacznie temp. wrzenia, mogą być rozdzielone na składniki za pomocą destylacji. Istnieją związki, które zmieszane w pewnym określonym stosunku tworzą tzw. mieszaniny azeotropowe (z greckiego „wrzeć niezmiennie"), destylujące bez zmiany składu, tj. jak związki jednorodne, nie dające się rozdzielić podczas destylacji. Lepsze zrozumienie zjawisk destylacji frakcyjnej dają rozważania graficzne.

Rozróżnia się 3 zasadnicze typy mieszanin dwuskładnikowych zależnie od zachowania podczas destylacji:

1) temperatura wrzenia wzrasta równomiernie wraz ze zmianą składu od bardziej do mniej lotnego składnika; mieszaninę można rozdzielić na czyste składniki;

2) temperatura wrzenia osiąga minimum;

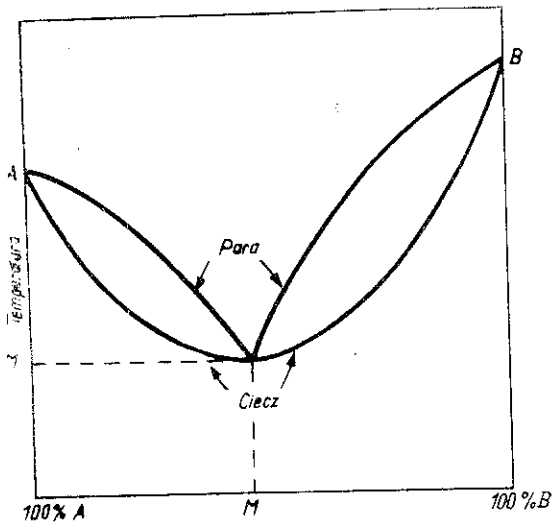
3) temperatura wrzenia osiąga maksimum.

Typ 2 i 3 charakteryzuje zachowanie się mieszanin azeotropowych, które nie dają się rozdzielić na czyste składniki.

Ad 1. Zachowanie się w toku destylacji mieszaniny typu 1, składającej się np. z acetonu i toluenu, ilustruje następujący wykres (ryc. 43).

Na osi X odkłada się skład procentowy mieszaniny. W punkcie A jest 100% składnika wyżej wrzącego, a 0% niżej wrzącego; w punkcie B stosunki są odwrotne. Na osi Y odkłada się temp. wrzenia w stopniach.

Krzywa dolna „ciecz" przedstawia temp. wrzenia, ściślej początku wrzenia różnych procentowych składów ciekłej mieszaniny związków A i B. Krzywa górna „para" przedstawia temperatury, w których różne mieszaniny związków A i B w stanie pary ulegają początkowi kondensacji. Obie krzywe wyznacza się doświadczalnie. Tylko w przypadku



Ryc. 44. Krzywe destylacji mieszaniny azeotropowej wykazującej minimum.

związków czystych jednorodnych w punkcie A i B, ciecz i znajdująca się z nią w równowadze para, mają identyczny skład. Natomiast w mieszaninach należących do typu 1 para jest zawsze bogatsza w składnik lotniejszy, niżej wrzący, np. mieszanina zawierająca 20% acetonu osiągnie prężność atmosfery, tj. stan wrzenia w temp. 77,5°. W tej temperaturze przeprowadzona równoległa do osi X przetnie krzywą pary w punkcie P_1 odpowiadającym zawartości 66% acetonu.

A zatem ciecz o zawartości 20% acetonu daje parę o zawartości 66% acetonu, następuje więc wzbogacenie się destylatu w składnik lotniejszy. Destylat ten skroplony i poddany ponownej destylacji daje parę już w temp. 62°, a jak to wynika z punktu przecięcia z krzywą pary, nowy destylat zawiera około 91,5% acetonu. W miarę postępu destylacji destylat wzbogaca się w składnik niżej wrzący, ciecz w składnik wyżej wrzący, w związku z czym temp. wrzenia wzrasta. Podczas szeregu tak wykonanych destylacji cząstkowych dochodzi się wreszcie do całkowitego rozdzielenia mieszaniny na czyste związki A i B.

Ad 2 i 3. **Mieszaniny azeotropowe.** W temp. wrzenia mieszaniny azeotropowe mają skład pary równy składowi cieczy, wraz ze zmianą ciśnienia zmienia się jednak nie tylko temp. wrzenia, lecz i skład destylatu, co dowodzi, że mamy do czynienia z mieszaniną, a nie ze związkiem jednorodnym.

Istnieją dwa rodzaje mieszanin azeotropowych:

a) wrzące w temp. niższej od obu składników (minimum t. wrz.);

b) wrzące w temp. wyższej od obu składników (maksimum t. wrz.).

W dowolnej mieszaninie dwóch związków *A* i *B*, które w pewnym stosunku tworzą azeotrop *M*, można wyróżnić zawsze mieszaninę azeotropową i składnik *A* lub *B*, będący w nadmiarze. W wyniku destylacji takiej mieszaniny o dowolnym stosunku związków *A* i *B* nie otrzymuje się czystych związków *A* i *B*, lecz tylko rozdzielenie na mieszaninę azeotropową (*M*) i składnik, który był w nadmiarze (*A* lub *B*).

Podane poniżej rozważania graficzne lepiej wyjaśniają to zagadnienie.

a) Mieszaniny wykazujące minimum temperatury wrzenia. Ryc. 44 podaje wykres (ciecz-para) zależności temp. wrzenia i składu mieszaniny dwóch związków *A* i *B*, które w składzie *M* tworzą mieszaninę azeotropową o najniższej temperaturze wrzenia.

Dowolna mieszanina związków *A* i *B* w przedziale od *A* do *M* będzie zawierała związek *A* w nadmiarze w stosunku do mieszaniny azeotropowej. W wyniku destylacji frakcyjnej takiej mieszaniny otrzymuje się w destylacie jako frakcję najniżej wrzącą mieszaninę azeotropową. Temp. wrzenia pozostanie stała do czasu przedestylowania całej ilości związku *B* wraz z odpowiadającą mu w mieszaninie azeotropowej ilością związku *A* — wtedy temperatura wrzenia wzrośnie. W pozostałości wyżej wrzącej znajdzie się cały nadmiar związku *A* w stanie czystym.

Mieszaniny o stosunku składników od *M* do *B* będą zawierały związek *B* w nadmiarze i destylat będzie się składał z mieszaniny azeotropowej, wykazującej najniższą temp. wrzenia ze wszystkich możliwych innych mieszanin; w pozostałości wyżej wrzącej znajdzie się czysty związek *B* (nadmiar w stosunku do mieszaniny azeotropowej).

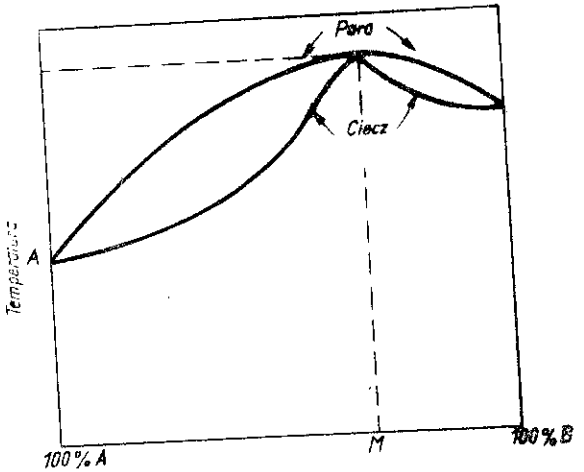
Najbardziej znanym przykładem omawianego typu mieszanin jest alkohol etylowy i woda. Substancje te tworzą mieszaninę azeotropową wrzącą w temp. 78,15°, o składzie 95,57% etanolu i 4,43% wody (temp. wrzenia etanolu 78,3°). Każda mieszanina etanolu i wody zawierająca więcej niż 4,43% wody, np. alkohol 20%, może być uważana za składającą się z mieszaniny azeotropowej i wody w nadmiarze. Stąd w toku destylacji otrzymuje się jako najniżej wrzącą frakcję alkohol 95,57%, tj. mieszaninę azeotropową, w pozostałości zaś wyżej wrzącej znajdzie się prawie czysta woda.

Alkohol etylowy stężony, zawierający mniej niż 4,43% wody, np. 97%, można uważać za mieszaninę o składzie azeotropowym ze 100% etanolem w nadmiarze. W wyniku destylacji takiej mieszaniny uzyskuje się

w destylacie jako frakcję najlotniejszą znów alkohol 95,57%, który będzie przechodził w stałej temp. dotąd, aż przedestyluje cała ilość wody odpowiadającą jej ilością alkoholu (4,43/95,57). W pozostałości wyżej wrzącej znajdzie się wtedy etanol 100%. Żadnej mieszaniny etanolu i wody nie można rozdzielić na czyste składniki za pomocą destylacji.

b) Mieszaniny wykazujące maksimum temperatury wrzenia. Rycina 45 przedstawia wykres (ciecz-para) zależności temp. wrzenia i składu mieszaniny dwóch związków *A* i *B*, których azeotrop o składzie *M* ma najwyższą temperaturę wrzenia.

Dowolne mieszaniny związków *A* i *B* o składzie znajdującym się w przedziale od *A* do *M*, będą zawierały związek *A* w nadmiarze w stosunku



Ryc. 45. Krzywe destylacji mieszaniny azeotropowej wykazującej maksimum.

do mieszaniny azeotropowej. Mieszaniny takie, jak wynika z wykresu, dają się rozdzielić na niżej wrzący związek *A* (destylat) i mieszaninę azeotropową *M* (pozostałość wyżej wrząca). Związek *A* będzie destylował do zaniku jego nadmiaru w stosunku do składu mieszaniny azeotropowej.

Mieszaniny o składzie znajdującym się w przedziale od *M* do *B* będą zawierały związek *B* w nadmiarze w stosunku do składu mieszaniny azeotropowej. Z takich mieszanin otrzymuje się jako najlotniejszą frakcję związek *B*, który będzie destylował dotąd, aż pozostałe składniki *A* i *B* znajdą się w ilościach odpowiadających składowi mieszaniny azeotropowej. Wtedy w stałej temperaturze będzie destylowała mieszanina azeotropowa jako frakcja wyżej wrząca.

Przykładem mieszaniny azeotropowej wykazującej maksimum temperatury wrzenia (107,1°) jest 78% kwas mrówkowy (temp. wrzenia kwasu mrówkowego 100% wynosi 101°). W wyniku destylacji rozcieńczonego kwasu mrówkowego, zawierającego poniżej 78% kwasu, będzie destylowała woda jako składnik niżej wrzący (składnik w nadmiarze), dotąd aż stężenie kwasu wzrośnie do 78%. W pozostałości znajdzie się wtedy kwas

mrówkowy w postaci 78% roztworu (mieszanina azeotropowa), który będzie destylował jako frakcja wyżej wrząca w stałej temperaturze 107°. Kwas mrówkowy stężony o zawartości większej niż 78% można rozdzielić w wyniku destylacji na kwas 100% (frakcja niżej wrząca) i mieszaninę azeotropową — kwas 78% (wyższa frakcja wrząca w stałej temperaturze). Kwas 100% będzie destylował dotąd, aż zniknie jego nadmiar w stosunku do składu mieszaniny azeotropowej.

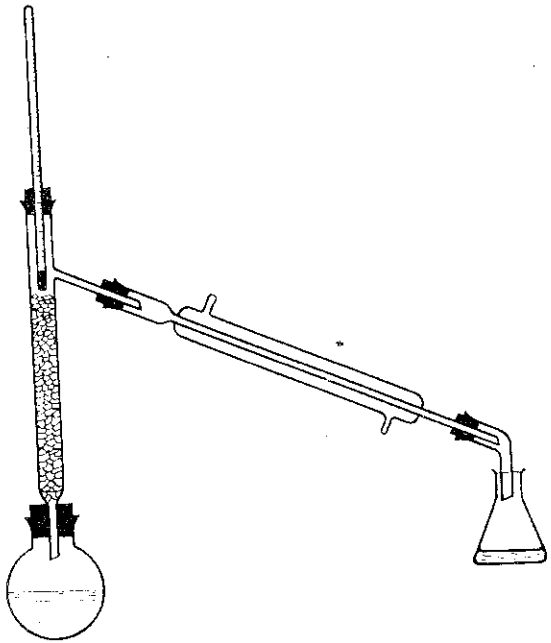
Jeszcze lepsze zrozumienie zjawiska azeotropii, daje zwrócenie uwagi, że wykresy, przedstawiające zależność temp. wrzenia i składu mieszanin związków wykazujących zjawisko azeotropii, składają się w zasadzie z dwóch części — z oddzielnego wykresu dla składu od *A* do *M* i od *M* do *B*. Każdy z tych częściowych wykresów przypomina dokładnie zachowanie się mieszanin dwuskładnikowych, które za pomocą destylacji można rozdzielić na czyste składniki. (Porównaj wykresy ryc. 43, 44, 45).

Mieszanina azeotropowa ma stałą charakterystyczną temp. wrzenia, w której skład pary jest identyczny ze składem cieczy. W mieszaninie o dowolnym stosunku związków *A* i *B* obok nich można wyróżnić mieszaninę azeotropową, zachowującą się podczas destylacji tak jak nowy składnik *M*. Z dwuczęściowego charakteru wykresu wynika, że tak jak mieszaninę dwóch związków *A* i *B*, nie tworzących azeotropu, można rozdzielić za pomocą destylacji na czyste składniki *A* i *B*, tak mieszanina związków, które tworzą azeotrop o składzie *M* — może być rozdzielona jedynie na składniki *A* i *M* lub *M* i *B* zależnie od składu pierwotnej mieszaniny. Mieszanina związków wykazujących zjawiska azeotropii nie może być nigdy rozdzielona na czyste składniki drogą destylacji. Rozdziału tego można dokonać pośrednio, np. przez destylację z substancją trzecią, która zmienia stosunki prężności par, a stąd i udział składników azeotropu.

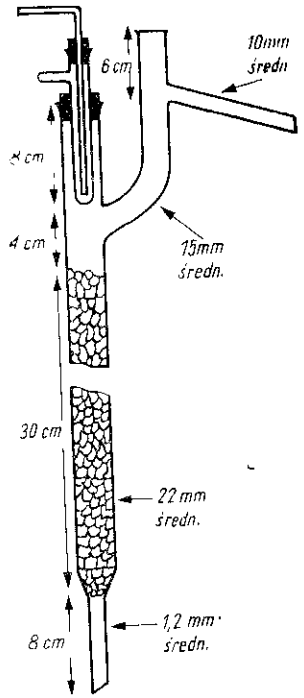
Taka metoda jest stosowana na skalę techniczną do otrzymywania bezwodnego etanolu. Dodatek benzenu do rektyfikatu 95,5% powoduje powstanie nowej trójskładnikowej mieszaniny azeotropowej o temp. wrzenia 64,8° i składzie 7,4% wody, 18,5% alkoholu etylowego, 74,1% benzenu. Mieszanina ta stanowi frakcję najlotniejszą, destylującą aż do zabrania całej wody rektyfikatu. Następną frakcję o temp. wrzenia 68,2° stanowi nowa mieszanina azeotropowa o składzie 32,4% benzenu, 67,6% alkoholu etylowego. Mieszanina ta usuwa benzen, aż wreszcie w pozostałości najwyżej wrzącej uzyskuje się czysty 100% etanol.

Wykonanie praktyczne destylacji frakcyjnej. Jak podano na str. 49, destylację frakcyjną wykonuje się w kolbie zaopatrzonej w odpowiedni deflegmator — kolumnę frakcjonującą. Do frakcjonowania małych ilości cieczy, do 10 g, stosuje się kolby, w których deflegmator stanowi ich część składową (str. 56).

Zasadą dobrego działania kolumny jest, aby dużo ilości pary ulegały skropleniu, aby płyn i para dokładnie mieszały się, stykając na możliwie dużej powierzchni. Destylacja powinna być zasadniczo prowadzona adiabatycznie, należy zatem dla uniknięcia nadmiernego chłodzenia kolumny,



Ryc. 46. Destylacja z kolumną Hempla.



Ryc. 47. Kolumna deflegmacyjna z dodatkowym chłodzeniem.

stosować izolowanie zewnętrznej powierzchni przez odpowiednie płaszcze, co jest niezbędne zwłaszcza dla płynów wysokowrzących, powyżej 100°.

Najprostszym rozwiązaniem jest owinięcie kolumny kilku warstwami płótna lub azbestu, lepsze wyniki daje płaszcz grzejny elektryczny, którego temperaturę utrzymuje się o kilka stopni poniżej temp. wrzenia. Dla płynów niżej wrzących, do 100° można zastosować płaszcz powietrzny — cylinder szklany otaczający kolumnę umocowaną za pomocą dwóch korków.

Najtańszym i najczęściej stosowanym deflegmatorem jest kolumna frakcyjna typu Vigreux (p. ryc. 11).

Istota konstrukcji polega na utworzeniu szeregu „półek" z zagłębień szkła, tworzących łącznie układ spiralny, który nie pozwala parom destylatu przechodzić bezpośrednio wzdłuż kolumny.

Dobre usługi oddaje również kolumna Hempla, której podstawową

częścią jest odcinek prostej rury wypełnionej pierścieniami szklanymi lub porcelanowymi, tzw. pierścieniami Raschiga. Wymiary kolumny: 15—25 mm średnica, 30—40 cm długość.

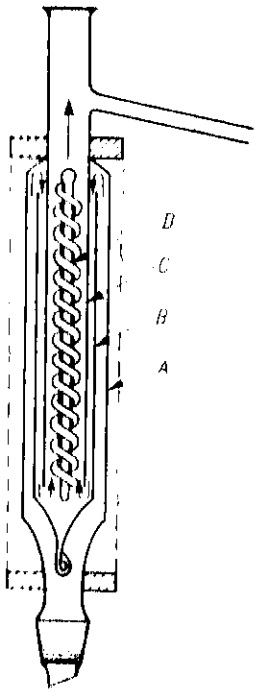
Za pomocą takiej kolumny otrzymuje się ze 100 g 50% mieszaniny benzenu i toluenu, 80% wydajności obu czystych składników (ryc. 46).

Ulepszenie stanowi umieszczenie w górnej części kolumny małej chłodnicy (ryc. 47).

Przesuwanie chłodnicy w pionie lub zmiana szybkości przepływu wody reguluje tzw. wydajność skraplania, usprawniając znacznie wydajność destylacji, tj. efekt rozdzielenia. Ulepszoną konstrukcję kolumny zaopatrzonej w chłodnicę, dokonującej bardzo ostrego rozdziału frakcji, podaje preparatyka Vogla [1].

Stosowanie małych chłodnic w głowicy deflegmatora jest niemal zasadą w nowoczesnej metodyce frakcjonowania.

Tzw. wydajność skraplania jest to stosunek liczby cząsteczek substancji skondensowanej spływającej do kolumny, do liczby cząsteczek destylatu w jednostce czasu. Wydajność skraplania można w przybliżeniu określić licząc stosunek kropli spadających do kolumny (z chłodnicy) do kropli spadających do odbieralnika. Wydajność skraplania powinna wynosić co najmniej 5—10/1. Do frakcjonowania związków o zbliżonej temperaturze wrzenia należy zastosować znacznie wyższą wydajność skraplania np. 50/1.



Ryc. 48. Kolumna deflegmacyjna Widmera.

W pracach badawczych bardzo dobre wyniki rozdziału skomplikowanej mieszaniny związków dość blisko wrzących daje kolumna Widmera (ryc. 48). Zasada działania polega na tym, że pary destylatu poddane są właściwemu frakcjonowaniu wzdłuż spirali szklanej. Destylacje cząstkowe odbywają się w warunkach możliwie adiabatycznych drogą wymiany cieplnej między parą i kondensatem na spirali, z zabezpieczeniem od utraty ciepła przez otaczającą ich świeżą parę wstępującą do kolumny. Wymiary kolumny: długość 15—30 cm, średnica wewnętrzna spirali 20 mm, skok w spirali nie mniej niż 10—12 mm.

Kolumna składa się z 3 rur koncentrycznych *A*, *B*, *C* i spirali. Pary wstępują między *A* i *B*, spadają między *B* a *C* i wreszcie dostają się do spirali *D*. Warunkiem dobrego działania deflegmatora jest bardzo staranne doszlifowanie powierzchni spirali do powierzchni rury *C*. Kolumnę otacza się płaszczem powietrznym umieszczonym na korkach; dla cieczy

wrzących wyżej 120° należy płaszcz ten otoczyć azbestem bądź płaszczem elektrycznym, który można przygotować z drutu nikielinowego i azbestu.

Zasadniczym warunkiem uzyskania dobrych wyników destylacji frakcyjnej jest powolne i równomierne ogrzewanie. Przeciętnie właściwe tempo destylacji wynosi około 10 g na godz. (1 kropla na 2—3 sekundy) i zależy od typu kolumny i rodzaju frakcjonowanej mieszaniny. Istnieje zawsze pewne optimum szybkości, którego obniżanie nie jest celowe i stanowi tylko stratę czasu. W wyniku prawidłowo wykonanej destylacji frakcyjnej uzyskuje się frakcje ostro oddzielone, każdą wrzącą w wąskim przedziale temperatur. Po odebraniu pewnej frakcji tempo destylacji słabnie mimo równomiernego ogrzewania. Dopiero po silniejszym podgrzaniu destylacja się wzmaga i szybkość jej ustala się znowu na pewnym poziomie.

W idealnym frakcjonowaniu nie ma frakcji pośredniej o rozciągniętych temp. wrzenia.

2.1.1.3. DESTYLACJA POD ZMNIEJSZONYM CIŚNIENIEM

Większość związków organicznych jest wrażliwa na działanie wyższej temperatury i ulega rozkładowi z różną szybkością. Mając to na uwadze należy unikać podwyższania temperatury we wszystkich czynnościach prowadzących do wyodrębniania lub oczyszczania. Jest to szczególnie ważne przy długotrwałym oddestylowywaniu rozpuszczalników, zwłaszcza wyżej wrzących, jak woda, oraz przy wyodrębnianiu lub oczyszczaniu związków organicznych przez destylację.

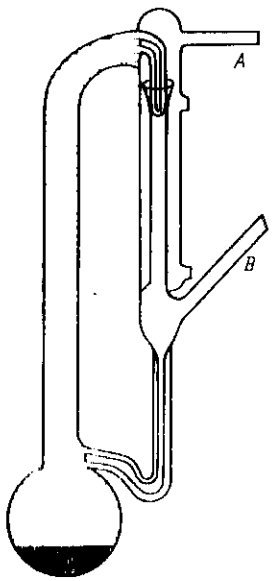
Ponieważ obniżenie ciśnienia atmosferycznego pozwala na znaczne obniżenie temperatury wrzenia, destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem powinna być jedną z najczęściej stosowanych czynności w preparatyce organicznej. W przypadku związków szczególnie wrażliwych, jak np. niektóre substancje naturalne, usuwanie nawet stosunkowo lotnych rozpuszczalników, jak benzen i alkohol, powinno odbywać się pod zmniejszonym ciśnieniem; z reguły dotyczy to usuwania wody. Użycie zwykłej pompy wodnej (10—15 mm Hg), pozwala na dość szybkie usunięcie wymienionych rozpuszczalników w temperaturze łaźni 40—50°. W razie potrzeby możliwe jest jeszcze większe obniżenie tej temperatury przez zastosowanie wolnej destylacji i dalszego obniżenia ciśnienia.

Większość związków wrzących pod zwykłym ciśnieniem, powyżej temp. 200°, powinna być destylowana pod zmniejszonym ciśnieniem. W przypadkach szczególnie nietrwałych układów atomów destylacja próżniowa będzie wskazana nawet dla związków wrzących poniżej temp. 200°. Podczas practicum z preparatyki organicznej student powinien wykonać kilka destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem oraz zdobyć prze-

komanie, że metodę tę należy stosować w jak największym zakresie w pracach ze związkami organicznymi.

Prace pod zmniejszonym ciśnieniem kryją zawsze pewne niebezpieczeństwo pęknięcia aparatury, drobnej eksplozji. Konieczne jest używanie okularów ochronnych.

Pompy próżniowe. W większości prac preparatywnych, a w każdym razie w zakresie praktyki studenckiej wystarcza stosowanie zmniejszonego ciśnienia, uzyskiwanego za pomocą pompy wodnej, temperatura wrzenia obniża się wtedy o około 100°. Zwykła laboratoryjna szklana pompa wodna daje ciśnienie średnie ok. 15 mm Hg. Ciśnienie to jest regulowane prężnością pary wodnej zależną od temperatury otoczenia.



Ryc. 49. Pompa dyfuzyjna rtęciowa.

W lecie średnia temperatura wody wynosi około 22°, uzyskuje się wtedy ciśnienie do ok. 20 mm Hg. W zimie przy średniej temperaturze 6—8° otrzymywane ciśnienie wynosi 7—8 mm Hg.

Jeżeli w danym laboratorium pompy wodne nie są sprawne (zbyt małe obniżenie ciśnienia) lub jeśli chodzi o uzyskanie jeszcze niższego ciśnienia, stosuje się pompy olejowe rotacyjne. Zmniejszają one ciśnienie do ok. 0,1 mm Hg, przeciętnie jednak wraz z aparaturą do 1—2 mm, co wystarcza na ogół do celów preparatywnych. Do pomp tych można stosować olej samochodowy zimowy.

Znaczne zmniejszenie ciśnienia (tzw. wysokie *vacuum*), co najmniej 10^{-3} mm Hg, dają pompy dyfuzyjne. Pompy te wymagają specjalnego oleju i podczas pracy powinny być bezwzględnie zabezpieczone od kwaśnych par i wilgoci. Wszelkie substancje kwaśne powodują korozję metalowych części pompy, a wilgoć zanieczyszczająca olej jest przyczyną jego pienienia się.

Olej zanieczyszczony nie dającymi się uniknąć produktami rozkładu substancji destylowanej można oczyścić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Między aparaturę i pompę należy włączyć przynajmniej jedną wieżę suszącą, wypełnioną granulkami NaOH i chlorku wapniowego. Bardzo wskazane jest również włączenie U-rurki chłodzonej mieszaniną acetonu i stałego CO_2.

W żadnym razie nie należy oddestylowywać lotnych rozpuszczalników am wody za pomocą pompy olejowej, rozpuszczalniki te bardzo trudno usunąć potem z oleju; wywołują one wzrost ciśnienia do około 10 mm Hg. Wszystkie urządzenia ochronne powodują pewne nieszczelności i wskutek tego jako praktyczne ciśnienie robocze uzyskuje się zazwyczaj ok.

0,2 mm Hg. Bardziej praktyczne są pompy dyfuzyjne rtęciowe (ryc. 49), które pracują dobrze bez żadnych urządzeń ochronnych, płuczek, wież suszących. Po pewnym okresie pracy pompa może ulec silnemu zanieczyszczeniu — należy wtedy usunąć rtęć, pompę wymyć rozcieńczonym kwasem azotowym, wypłukać starannie wodą i wysuszyć np. przez przemycie alkoholem lub eterem i przedmuchanie.

Rtęć oczyszcza się w praktyczny sposób, sącząc kilkakrotnie przez bibułę. Zwykły sączek umieszcza się w lejku i szpilką przekłuwa mały otworek w dnie. Rtęć przepływa cienkim strumieniem, a zanieczyszczenia osiadają na bibule. Przesączona rtęć jest dostatecznie czysta do ponownego napełnienia pompy.

Dyfuzyjne pompy rtęciowe dają zmniejszenie ciśnienia do 10^{-3} — 10^{-2} mm Hg (z aparaturą), co wystarcza nawet przy większości prac badawczych. Pompy rtęciowe wymagają wstępnego obniżenia ciśnienia do 2—3 mm Hg, ponieważ dopiero takie warunki umożliwiają ich działanie — osiąga się to tworząc agregat z pompą olejową rotacyjną; niekiedy wystarcza ciśnienie wstępne pompy wodnej.

Uruchomienie pompy rtęciowej odbywa się w sposób następujący: wylot dolny *B* łączy się dobrą grubościenną rurką gumową z pompą olejową, a wylot *A* z aparaturą. Po osiągnięciu potrzebnego ciśnienia wstępnego włącza się wodę do chłodnicy i ogrzewa niewielkim płomieniem palnika utrzymując rtęć w żywym wrzeniu.

Należy unikać zbyt szybkiej destylacji i skraplania dużej ilości rtęci, ponieważ może to spowodować zamknięcie połączenia z pompą olejową (ciśnienie wstępne).

Po osiągnięciu odpowiednio niskiego ciśnienia, sprawdzonego na manometrze, włącza się aparaturę (przekręcenie kurka) i przystępuje do destylacji. W dobrych warunkach pompa bez obciążenia nieszczelnościami aparatury daje ciśnienie rzędu 10^{-3} mm Hg.

Po destylacji gasi się palnik pod pompą, odcina połączenie aparatury z pompą rtęciową, odcina ciśnienie wstępne i zamyka dopływ wody do chłodnicy.

POMIARY CIŚNIENIA

Manometr różnicowy. Do pomiaru ciśnienia, jakie daje pompa wodna, wystarczy zwykły typ manometru różnicowego (ryc. 50).

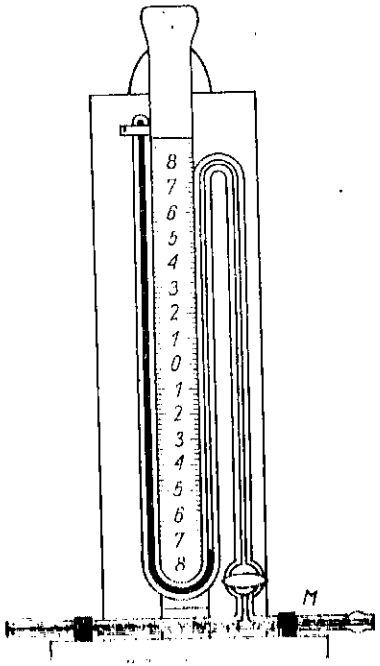
Należy tylko zwrócić uwagę, aby w lewym zamkniętym ramieniu nie znajdował się nad rtęcią pęcherzyk powietrza, powoduje to bowiem błędne odczyty. Pęcherzyk taki usuwa się przez połączenie manometru na dłuższy czas z pompą próżniową, jednoczesne lekkie stukanie w lewe ramię manometru (górna część lekko pochylona ku dołowi) i ogrzewanie wrzącej wodzie (porównaj str. 61).

Oczyszczanie manometru. Różne związki organiczne, podczas destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem przedostają się do manometru, gromadząc się, zanie-

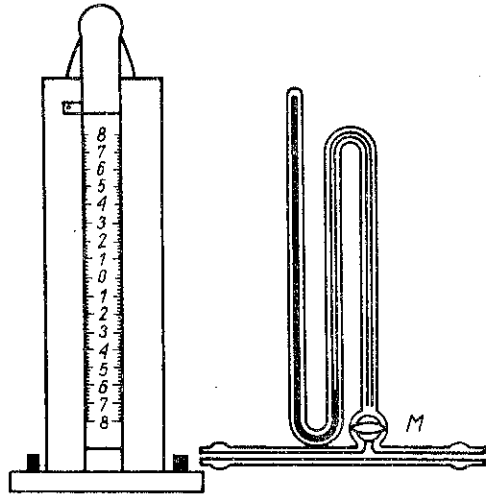
czyszczają rtęć i rurki. Zanieczyszczona rtęć źle spływa, przykleja się do szkła, co uniemożliwia dokładne odczyty ciśnienia, należy wtedy rtęć usunąć i manometr oczyścić. Rtęć wylewa się do zlewki lub parowniczki przez otwarty kurek M odpowiednio nachylonego manometru stukając lekko w rurki w miarę potrzeby. Następnie rozpuszcza się pozostałe w manometrze resztki rtęci, związki rtęci i inne zanieczyszczenia działaniem stężonego kwasu azotowego, a jeżeli to nie wystarcza, stosuje jeszcze mieszaniną chromową.

Szczegółowy sposób postępowania jest następujący. Wszystkie manipulacje wykonuje się po wyjęciu rurki manometru (ryc. 51) z oprawy, do której jest przytwierdzony. Na oba końce poziomej rurki manometru nakłada się krótkie kawałki grubościennej rurki gumowej zakończonej kranami zwykłymi, jednodrożnymi. Kran „prawy", tj. od strony kranu M manometru łączy się z pompą wodną za pomocą dłuższego odcinka grubościennej rurki gumowej (używanej). Przy zamkniętym kranie lewym oraz otwartym kranie prawym i M wytwarza się działaniem pompy próżnię w całej przestrzeni manometru, następnie zamyka kran prawy oraz M. Rurkę od kranu lewego zanurza się w zlewce ze stężonym kwasem azotowym, po czym otwiera szybko kran lewy oraz M — kwas zostaje szybko wciągnięty do ewakuowanego manometru i wypełnia go zazwyczaj prawie całkowicie. Zamyka się kran M, otwiera kran prawy (lewy pozostaje otwarty) i uruchamia pompę. Kwas azotowy, znajdujący się w poziomej rurce manometru i przewodach, zostanie wtedy wciągnięty do zlewu. Przewody przepłukuje się kilkakrotnie wodą zanurzając kran lewy w zlewce z wodą, tak jak poprzednio z kwasem azotowym.

Manometr napełniony kwasem azotowym pozostawia się przez 2—3 dni. Jeżeli okaże się, że kwas bardzo powoli atakuje zanieczyszczenia, można ten proces przyspieszyć zanurzając manometr do gorącej wody lub ogrzewając w różnych miejscach



Ryc. 50. Manometr różnicowy.



Ryc. 51. Części składowe manometru.

małym, miękkim płomieniem.* Oczywiście jest to dopuszczalne tylko wtedy, gdy kwas nie wypełnił szczelnie całej przestrzeni rurek manometru, gdy zatem istnieje możliwość rozszerzania się cieczy, inaczej grozi eksplozja.

Po rozpuszczeniu się zanieczyszczeń, usuwa się kwas azotowy: zamyka się kran lewy, uruchamia pompę, otwiera kran prawy oraz kran M. Jeżeli po usunięciu kwasu azotowego okaże się, że powierzchnie rurek manometru nie zostały jeszcze dobrze oczyszczone (ślady osadów), należy manometr z kolei napełnić mieszaniną chromową, po czym ogrzewać w gorącej wodzie przez kilka godzin. Po usunięciu kwasu azotowego lub mieszaniny chromowej przepłukuje się manometr kilkakrotnie wodą, napełniając i usuwając wodę w sposób analogiczny do podanego dla kwasu azotowego. Po starannym wypłukaniu wodą zazwyczaj okazuje się, że powierzchnie rurek manometru są jeszcze „tłuste", woda nie spływa równomiernie. Przyczyną są najczęściej drobne ilości wazeliny lub innego smaru, które dostały się z kranu M, najlepiej usuwa je przepłukiwanie manometru mieszaniną etanol/eter 2 : 1, a następnie etanolem. Resztki wilgoci z manometru usuwa się przez pozostawienie połączenia z działającą pompą próżniową przez dłuższy czas (zamknięty kran lewy, otwarty prawy i kran M) oraz ewentualne ogrzewanie miękkim płomieniem palnika. Tak oczyszczony manometr napełnia się czystą, suchą rtęcią.

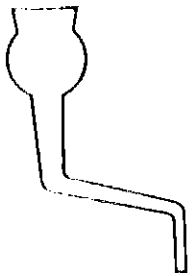
Oczyszczanie rtęci. Rtęć, która została zanieczyszczona w czasie pracy manometru, może być najczęściej wystarczająco oczyszczona i osuszona przez kilkakrotne sączenie przez bibułę (por. str. 59). Czynność tę powtarza się, aż do uzyskania czystej lustrzanej powierzchni rtęci. Jeżeli zanieczyszczenia są szczególnie trudne do usunięcia i opisany sposób nie daje dobrych rezultatów, rtęć wymywa się rozcieńczonym kwasem azotowym przez dekantację, następnie wodą, kilkakrotnie alkoholem i wreszcie suszy sącząc kilka razy przez bibułę.

Napełnianie manometru rtęcią. Do wlewania rtęci do manometru służy lejek o kształcie podanym na ryc. 52. Górną część manometru pochyla się ku dołowi i po wyjęciu kurka z kranu M wlewa powoli rtęć przez lejek, napełniając ramię prowadzące od kranu M. Zamyka się kran, a następnie przez odpowiednie przechylenia oraz stukanie w rurkę manometru przesuwa rtęć do dalszych części U-rurki. Zabieg nalewania i przesuwania rtęci prowadzi się do całkowitego napełnienia lewego (zatopionego w górnej części) ramienia manometru oraz prawego — do wysokości ok. 1 cm. Z kolei przystępuje się do usuwania powietrza, jakie pozostało w części wypełnionej rtęcią; jest to czynność najtrudniejsza, która powinna być wykonana bardzo starannie i cierpliwie. Pozostawienie pewnej ilości powietrza, które zbierze się w lewym ramieniu nad rtęcią i utworzy tam nawet niewielki pęcherzyk, spowoduje błędy w odczytywanych wartościach ciśnienia. Zależnie od wielkości pęcherzyka obserwowane ciśnienie będzie odpowiednio niższe od istotnie panującego.

Pochylanie górnej części manometru oraz stukanie w jego rurkę pozwala przesunąć zebrane pęcherzyki do pustej części manometru. Na zakończenie, gdy nie jest już widoczny pęcherzyk powietrza nad rtęcią, łączy się manometr przez kran M z pompą próżniową i pozostawia to połączenie przez dłuższy czas, najlepiej ogrzewając jednocześnie w zlewce z gorącą wodą. Zebrany w tym czasie w zamkniętej przestrzeni nad rtęcią pęcherzyk powietrza należy znowu przesunąć do części otwartej, połączonej z pompą, odpowiednio manipulując manometrem i stukając. Na zakończenie dobrze jest porównać odczyty otrzymane na świeżo napełnionym manometrze z wartościami otrzymanymi na włączonym równolegle manometrze wzorcowym przygotowanym przez dobrego specjalistę.

Manometr MacLeoda. Do pomiarów ciśnień poniżej 1 mm Hg stosuje się manometr typu MacLeoda.

* Czynność tę należy wykonywać bezwzględnie w okularach.



Ryc. 52. Lejek do napełniania manometru.

Zasada, na której jest oparte działanie tego manometru, jest następująca. Znaną objętość gazu V_1 spręża się do również znanej małej objętości V_2 w zamkniętej kapilarze K. Wskutek wzrostu ciśnienia, zgodnie z prawem Boyle'a-Mariotte'a, w kapilarze K ustala się niższy poziom rtęci w stosunku do poziomu w równoległej kapilarze K' połączonej z przestrzenią, w której mierzy się ciśnienie. Panujące w otoczeniu ciśnienie p_x (zawsze nieco wyższe od tego, jakie daje pompa) można wyliczyć za pomocą prostej zależności wynikającej z prawa Boyle'a-Mariotte'a.

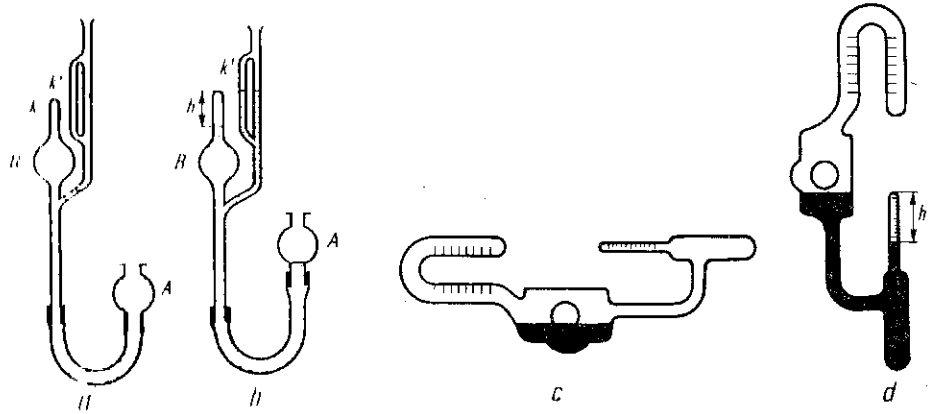
$$p_x \cdot V_1 = p_2 V_2$$

$$p_x = \frac{p_2 \cdot V_2}{V_1} \qquad p_x = \frac{h \cdot V_2}{V_1} \qquad \text{(I)}$$

V_1 znana objętość przestrzeni B i K,
V_2 objętość gazu po sprężeniu,
p_2 wzrost ciśnienia wywołany sprężeniem ($p_2 = h$),
p_x ciśnienie badane panujące w układzie.

Objętość przestrzeni B i kapilary K jest dokładnie wymierzona podczas produkcji aparatu. Każdy aparat ma dokładnie skalibrowaną rurkę kapilary K i K' oraz zazwyczaj załączoną tabelkę, z której można od razu odczytać ciśnienie panujące w różnych położeniach słupka rtęci w K. Wyliczenia są wykonane dla różnych ciśnień w oparciu o wzór (I).

Działanie manometru objaśnia ryc. 53 *a* i *b*. Rycina 53 *a* przedstawia położenie rtęci, w którym przestrzeń B i K są odcięte od otoczenia i stąd rozpoczyna się sprężanie zamkniętego gazu przez podniesienie zbiornika A. Podnosimy go do położenia, w którym słupek rtęci w K znajdzie się na poziomie górnego końca kapilary K. Wskutek działania sprężonego gazu poziom rtęci w kapilarze K będzie zawsze poniżej poziomu w kapilarze K' — różnica poziomu rtęci obu kapilar wskaże w milimetrach ciśnienie P_x.



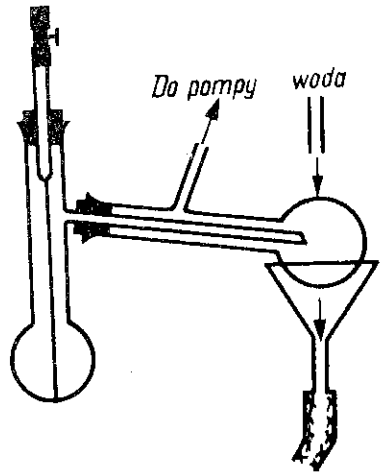
Ryc. 53. Manometr MacLeoda (*a*, *b*) i Goedego (*c*, *d*).

Istnieje wiele modyfikacji konstrukcji manometrów MacLeoda, wyłączających niewygodne manipulowanie zbiornikiem A. Wprowadzanie i usuwanie rtęci z przestrzeni B i K następuje przez połączenie z pompą wodną.

Powszechnie stosowany w laboratoriach jest również manometr obrotowy typu Goedego (ryc. 53 *c*, *d*). Przelewanie rtęci pod własnym jej ciężarem wywołuje nacisk na oddzieloną od pompy przestrzeń gazu. Ten typ aparatu daje odczyty mniej dokładne, zupełnie jednak wystarczające do przeciętnych celów laboratorium badawczego.

Wszystkie stosowane aparaty różnią się drugorzędnymi szczegółami konstrukcyjnymi. Zasada działania jest zawsze ta sama, jak to podano wyżej.

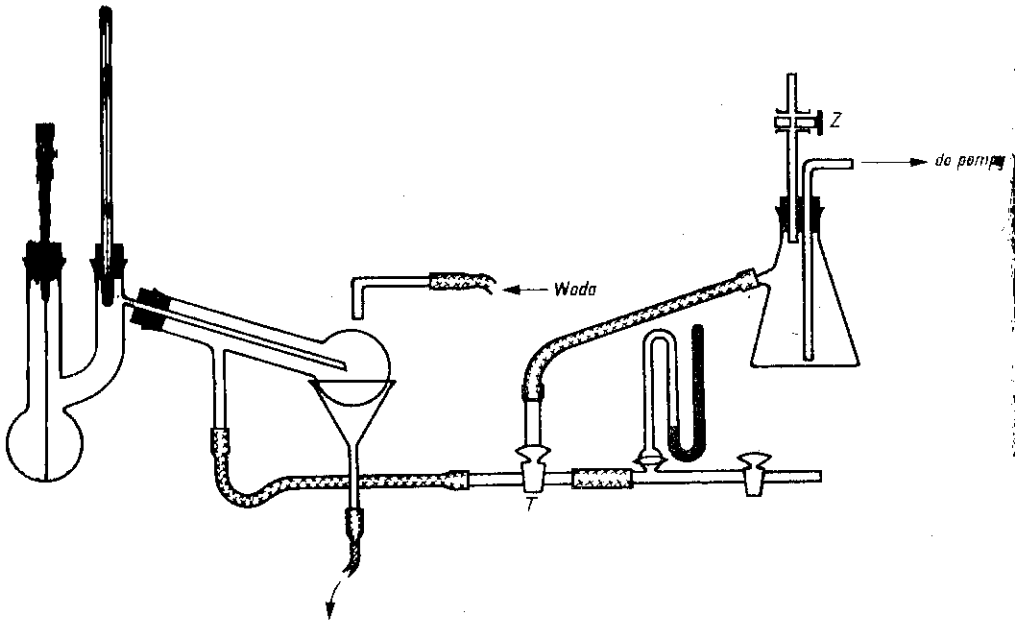
O d d e s t y l o w y w a n i e r o z p u s z c z a l n i k ó w p o d z m n i e j s z o n y m c i ś n i e n i e m. Prosta i wygodna aparatura (ryc. 54) składa się ze zwykłej kolby destylacyjnej, w górnym otworze której znajduje się tzw. kapilara osadzona w korku gumowym. Rurka zgęszczająca kolby jest połączona za pomocą korka gumowego z drugą kolbą destylacyjną służącą jako odbieralnik, wylot tej rurki powinien sięgać aż do środka odbieralnika. Rurkę zgęszczającą odbieralnika łączy się z pompą próżniową poprzez urządzenie zabezpieczające od wahań ciśnienia wody (ryc. 55).



Ryc. 54. Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników pod zmniejszonym ciśnieniem.

Odbieralnik jest umieszczony w dużym lejku, zakończonym rurką gumową odpływową i oziębiany z góry strumieniem bieżącej wody. Najprostsze urządzenie zabezpieczające od wlewania się wody do aparatury wskutek wahań w ciśnieniu wody, składa się z kolby ssawkowej, której boczny tubus łączy się za pomocą T-rurki z aparaturą. Rurka jest zaopatrzona w kran trójdrożny. Kolba ssawkowa jest zamknięta korkiem gumowym z dwoma otworami. W jednym z nich tkwi zwykły kran dwudrożny (Z), w drugim rurka zgięta, której jeden koniec sięga dna kolby, drugi zaś jest połączony za pomocą kawałka grubościennej rurki gumowej z pompą wodną. Jeżeli wskutek chwilowego zmniejszenia ciśnienia wody przedostanie się ona do kolby ssawkowej, zostanie tą samą rurką wyciągnięta przez pompę w chwili podwyższenia się ciśnienia.

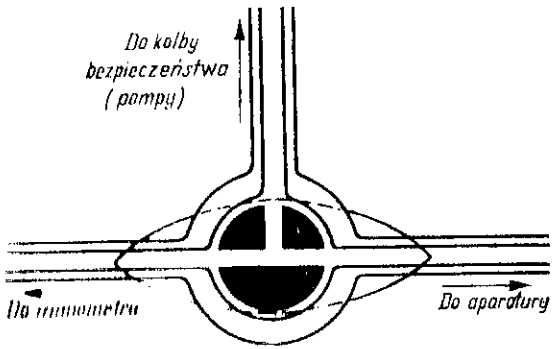
Jeżeli spadek ciśnienia jest trwały, obraca się kran Z łącząc kolbę z atmosferą, a po wyrównaniu ciśnień zamyka pompę. Ten sam kran Z



Ryc. 56. Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem z kolbą bezpieczeństwa.

służy do regulowania ciśnienia wewnątrz aparatury próżniowej. W przypadku lotnych rozpuszczalników często jest wskazane destylowanie pod większym ciśnieniem niż to, jakie daje pompa, np. 50—100 mm Hg, aby osiągnąć lepsze skraplanie.

Rurka T zaopatrzona w trójdrożny kurek (ryc. 56) łączy kolbę bezpieczeństwa z aparaturą. Boczne odgałęzienie prowadzi do zwykłego manometru różnicowego, którego odczyty pozwalają kontrolować panujące ciśnienie. Obrót kurka o 90° w położenie wskazane na rycinie 57 pozwala wyłączyć aparaturę i skontrolować działanie samej pompy.



Ryc. 57. Kran trójdrożny w położeniu: kolba bezpieczeństwa — aparatura — manometr.

Rola i sposób sporządzania kapilary. Rurka średnicy 6—8 mm, o dość grubych ściankach 1—1,5 mm, wyciągnięta w dolnej swej części na długość kilku cm w rurkę kapilarną, umieszczona w szyjce kolby destylacyjnej za pomocą korka gumowego pełni rolę kamyczka wrzennego, ułatwia wrzenie. Wskutek działania ssącego pompy przez rurkę kapilarną przenikają do cieczy pęcherzyki powietrza, zapoczątkowujące wrzenie. Do dystylacji próżniowej nie należy używać kamyczka. W tych warunkach powoduje on pienienie się cieczy, a nie zabezpiecza przed przegrzewaniem.

Kapilarę sporządza się w sposób następujący: rurkę grubościenną ze szkła potasowego, o grubości ścianki 1—1,5 mm, odpowiedniej długości, wprowadza się do płomienia dmuchawki i po chwili stosuje dość ostry, nieduży płomień. Rurkę obraca się powoli, równomiernie, palcami prawej ręki — pierwszym, drugim i trzecim, podtrzymując ją tymi samymi trzema palcami lewej ręki. Gdy szkło mięknie, należy baczyć, aby nie uległo rozciąganiu. Należy je ostrożnie zbierać ku środkowi. W miejscu ogrzewanym wewnętrzna średnica, tj. światło rurki, szybko się zwęża, ścianki stają się coraz grubsze. Gdy kanalik wewnętrzny osiągnie średnicę około 2 mm, wyjmuje się szkło z ognia i powoli rozciąga aż do oporu, a następnie nacina ostrym płilukiem w potrzebnej odległości. Lekki nacisk powoduje pęknięcie rurki kapilarnej.

Tak przygotowana kapilara ma grube ścianki, nie jest łamliwa, a kanalik wewnętrzny ma średnicę ułamka milimetra. Oglądany w dobrym świetle powinien mieć grubość zaledwie włosa. Należy zwrócić uwagę, aby światło kapilary sięgało do końca, do miejsca ucięcia, aby kapilara nie była zatopiona. Kontrolowanie przepuszczalności przez zanurzenie kapilarnego końca, np. do eteru i dmuchanie przez górny koniec nie jest wskazane, gdyż tylko zanieczyszcza kapilarę. Dobra kapilara nie przepuszcza w tych warunkach pęcherzyków powietrza. Przygotowanie dobrej — wąskiej, grubościennej kapilary wymaga pewnej wprawy, jak również jej wprawnego obserwowania. Początkujący sporządzają kapilary za szerokie wskutek nieumiejętnego zbierania szkła i zbyt wczesnego rozciągania.

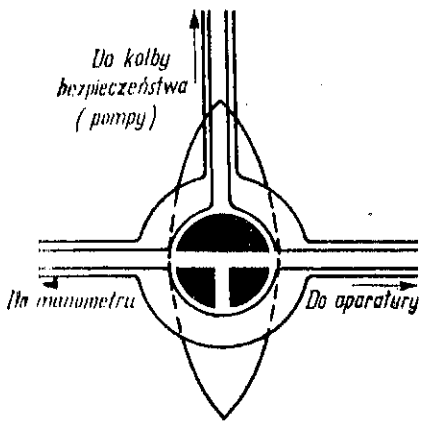
Szersza kapilara jest również przydatna, jeżeli zredukuje się jej przepuszczalność

przez nałożenie na górny koniec kawałka (3–4 cm) grubościennej rurki gumowej, na którym osadza się ściskacz śrubowy. Przez dokręcanie zacisku można regulować ilość powietrza przechodzącego przez kapilarę. Użycie szerszej kapilary jest nawet szczególnie wskazane, gdy płyn ma skłonność do pienienia się. Przy stosowaniu szerszej kapilary i zacisku należy pamiętać, aby po ukończeniu destylacji przed wpuszczeniem powietrza do aparatu otworzyć całkowicie zacisk. W przeciwnym razie ciśnienie zewnętrzne może spowodować wciągnięcie płynu do górnej części kapilary, a nawet i do rurki gumowej, co powoduje straty i zanieczyszczenia.

Kapilarę wprowadza się ostrym końcem do otworu korka gumowego, zamykającego szyjkę kolby destylacyjnej. Korek powinien wchodzić do otworu co najmniej do $^1/_3$ swej wysokości, a otwór na kapilarę powinien być nieco węższy od średnicy górnej części kapilary. Kapilarę wsuwa się do otworu po zwilżeniu gliceryną, używając lekkiego nacisku, ale w żadnym razie siły, co mogłoby spowodować pęknięcie kapilary i bolesne skaleczenie. Kapilara powinna sięgać do dna kolbki, 2—3 mm nad powierzchnią najgłębszego punktu dna. Wsunięcie wąskiego termometru do górnej części kapilary daje dodatkowo możliwość kontrolowania temperatury destylatu (zazwyczaj jest to niepotrzebne, ponieważ opisaną aparaturę stosuje się tylko do usuwania rozpuszczalników).

Jeżeli zwężająca się część kapilary wypada w przybliżeniu na poziomie wylotu rurki zgęszczającej kolby, wtedy kulka termometru może spoczywać bezpośrednio w kapilarze. W innych przypadkach termometr umocowuje się na potrzebnej wysokości.

Sprawdzanie szczelności zestawu do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Po zmontowaniu zestawu (ryc. 55) należy przede wszystkim sprawdzić szczelność połączeń, która jest warunkiem utrzymania stałego ciśnienia podczas destylacji. Za pomocą kranu trójdrożnego (*T*) łączy się najpierw pompę z manometrem (ryc. 57) i odczytuje ciśnienie, następnie obraca kurek o 90° (ryc. 56) i po pewnym czasie ponownie sprawdza ciśnienie. Nie powinno się ono różnić więcej niż 1—2 mm od panującego poprzednio. Większe odchylenie i zwiększenie się ciśnienia po wyłączeniu pompy przez obrót kurka w położenie, wskazane na ryc. 58, jest dowodem, że aparatura jest nieszczelna. Należy przystąpić do wykrycia i usunięcia nieszczelności wg wskazówek podanych na str. 77.



Ryc. 58. Kran trójdrożny w położeniu: aparatura — manometr.

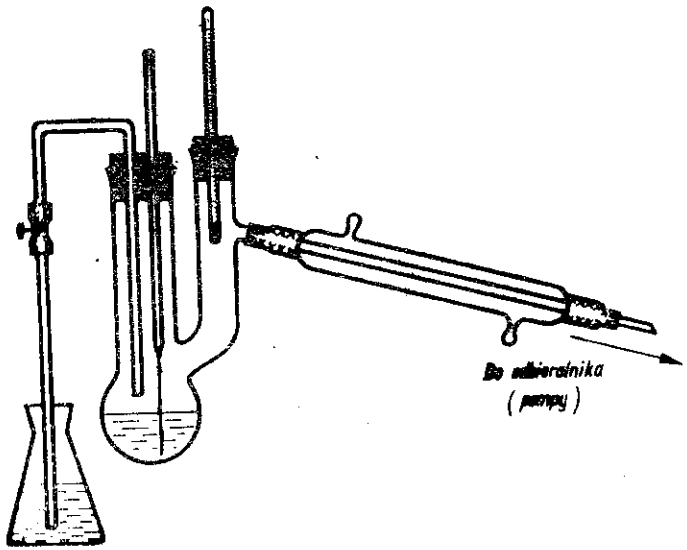
Jeżeli użyte korki są świeże, z miękkiej gumy, a wszystkie połączenia dokładnie dopasowane, nieszczelności zdarzają się bardzo rzadko, najczęstszą przyczyną jest tylko zbyt szeroka kapilara.

Oddestylowywanie rozpuszczalników. Po sprawdzeniu szczelności zestawu wpuszcza się ostrożnie powietrze i po wyjęciu korka z kapilarą wlewa płyn do kolby, najlepiej przez lejek. Płyn nie powinien zajmować więcej jak

połowę objętości kolby, maksymalnie $^3/_4$. Ciecze mające skłonność do pienienia mogą zajmować najwyżej $^1/_4$ do $^1/_3$ objętości kolby. Dodatek niewielkiej ilości alkoholu izoamylowego pozwala usunąć uporczywe pienienie, dodatek ten tylko wtedy jest dopuszczalny, jeżeli właściwości związku pozwolą na oddzielenie go w ciągu dalszego oczyszczania. Jako źródła ciepła używa się łaźni wodnej, np. w postaci parownicy z wodą, umieszczonej na siatce azbestowej i pierścieniu, co pozwala na łatwe zmiany poziomu.

Gdy jest potrzebne oddestylowywanie dużych ilości rozpuszczalnika (najczęściej wody), jak to się zdarza zwłaszcza w pracach fitochemicznych, najlepiej jest użyć aparatury pozwalającej na pracę w sposób ciągły (ryc. 59).

Podstawową częścią zestawu jest kolba Claisena. W głównej szyjce umieszcza się kapilarę i rurkę dwukrotnie zgiętą, doprowadzającą płyn w sposób ciągły. Rurka ta może tkwić w szyjce bocznej zamiast termometru, ale wylot jej powinien sięgać poniżej wylotu rurki zgęszczającej. Ściskacz (*S*) służy do regulowania szybkości dopływu roztworu. Po



Ryc. 59. Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników w sposób ciągły.

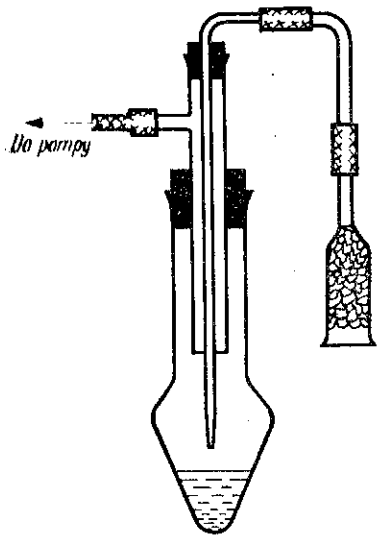
ostrożnym otwarciu zacisku płyn jest wciągany do kolby, ponieważ zestaw znajduje się pod zmniejszonym ciśnieniem — dopływ należy regulować tak, aby przybywało tyle płynu, ile go ubywa wskutek odparowywania. W przypadku cieczy pieniących się, należy pamiętać, aby objętość cieczy nie przekraczała $^1/_4$ objętości kolby.

Do pracy z małymi ilościami roztworów (ilości substancji 1—5 g) do usuwania rozpuszczalnika praktyczne jest użycie zestawu podanego na

ryc. 60. Zestaw umożliwia szybkie odparowywanie rozpuszczalnika w strumieniu suchego powietrza pod zmniejszonym ciśnieniem (połączenie bocznego tubusa z pompą wodną), zarówno w temperaturze pokojowej, jak i przy łagodnym ogrzewaniu, np. za pomocą łaźni wodnej lub promiennika podczerwieni. Po usunięciu rozpuszczalnika łatwo jest wydobyć substancję albo wypłukując ją małą ilością rozpuszczalnika, albo wyjmując łopatką, jeśli jest substancją stałą.

Destylacja frakcyjna pod zmniejszonym ciśnieniem. Zasady postępowania przy destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem (zbieranie frakcji, odczyty, ogrzewanie) są analogiczne do stosowanych przy destylacji pod zwykłym ciśnieniem.

Zasadnicza różnica polega na tym, że zestaw destylacyjny jest połączony z pompą wytwarzającą zmniejszone ciśnienie; dzięki temu osiąga się znaczne obniżenie temperatury wrzenia, a wskutek tego związki wysokowrzące można destylować bez rozkładu. Pierwsza destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem powinna być wykonana bezwzględnie pod opieką asystenta, ponieważ zarówno prawidłowe zestawienie aparatury, jak i sama destylacja kryje dla początkujących szereg trudności. Rolą asystenta jest przestrzeganie starannego wykonywania wszystkich czynności z uwzględnieniem poniżej podanych wskazówek prawidłowej pracy.



Ryc. 60. Zestaw do odparowywania rozpuszczalników w strumieniu suchego powietrza.

Dla związków wysokowrzących w preparatykach chemicznych lub innych źródłach piśmiennictwa podana jest wartość temperatury wrzenia przy określonym zmniejszonym ciśnieniu. Niekiedy dla jednego związku podane są wartości temperatury wrzenia przy kilku różnych wartościach ciśnienia.

Jeżeli ciśnienie, jakie uzyskuje się za pomocą użytej pompy, nie odpowiada podanemu w piśmiennictwie, należy przed przystąpieniem do destylacji wykonać odpowiednie przeliczenie dla otrzymania przybliżonych granic temperatury wrzenia frakcji głównej przy zastosowanym ciśnieniu.

Podobnie jak dla destylacji pod zwykłym ciśnieniem, należy się kierować przede wszystkim ustaleniem się temperatury wrzenia. Porównanie obserwowanej temperatury wrzenia z podaną w piśmiennictwie (w przeliczeniu na obserwowane ciśnienie) pozwala stwierdzić, czy destylowana substancja wrze w oczekiwanych granicach temperatur. Odchylenia 2—3° są dopuszczalne, gdyż mogą wynikać z niedokładności termometru.

Można przyjąć, że związki wrzące w temp. 150—250° przy ciśnieniu 760 mm będą destylowały w przybliżeniu pod ciśnieniem 20—15 mm Hg w temperaturze o 100—120° niższej.

Dla innych ciśnień można wyliczyć poszukiwaną temperaturę wrzenia opierając się na następującym rozważaniu. Zależność między ciśnieniem (prężnością) a temperaturą wrzenia jest właściwością konstytucyjną poszczególnych związków. Zależność tę można ująć graficznie w postaci krzywej, której charakterystyczny kształt zależy od natury związku. Krzywe wykreśla się łącząc punkty znalezione doświadczalnie; z otrzymanej krzywej można odczytać temperaturę wrzenia odpowiadającą wysokości stosowanego ciśnienia.

Dla celów praktycznych można posługiwać się poniżej podanym wzorem, który pozwoli wyliczyć przybliżoną temperaturę wrzenia dla obserwowanego dowolnego ciśnienia.

$$\text{Temp. wrzenia przy 760 mm} = \text{Obserwowana temp. wrzenia} + \left(\frac{273 + \text{obserw. t. wrz.}}{K} \times \frac{760 - \text{obserw. ciśn.}}{10}\right)$$

K — 850 dla związków nie zasocjowanych,
K — 1,02 dla płynów zasocjowanych.

Powyżej podany sposób wyliczenia temperatury wrzenia dla dowolnego ciśnienia wymaga znajomości temperatury wrzenia pod normalnym ciśnieniem, co nie zawsze jest możliwe, ponieważ wiele związków rozkłada się przy ogrzewaniu do wrzenia.

W większości przypadków można przyjąć, że obniżenie ciśnienia od 1 atmosfery do ciśnienia, jakie daje pompa wodna, obniża temp. wrz. o ok. 100°, a spadek ciśnienia w granicach 20—10 mm powoduje obniżenie temperatury wrzenia o ok. 15°, istnieje więc relacja 1,5° na 1 mm. Dalsze obniżenie ciśnienia od 15 mm do tzw. wysokiej próżni, tj. poniżej 1 mm jeszcze wydatniej obniża temperaturę wrzenia, stąd wynika coraz szersze stosowanie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w laboratoriach chemii organicznej. Tabela 4 [2] ilustruje, jakie obniżenie temperatury wrzenia uzyskuje się w zależności od stosowanych warunków destylacji.

Aparatura. Najczęściej stosowany zestaw składa się z następujących części:

1. Kolba destylacyjna typu Claisena (ryc. 61). W kolbie tej można jednocześnie umieścić kapilarę i termometr. Ponadto ten typ kolby lepiej zabezpiecza od możliwego przerzucania płynu do odbieralnika w przypadkach burzliwego wrzenia, co przy destylacji pod próżnią zdarza się dość często.

Płyn w kolbie powinien sięgać w przybliżeniu 1/2 jej objętości. Dla płynów o skłonności do pienienia się wybieramy kolby większe, aby objętość cieczy wynosiła około 1/3 objętości kolby. Wybór kolby Claisena właściwej pojemności sprawia pewną trudność początkującym, mają oni

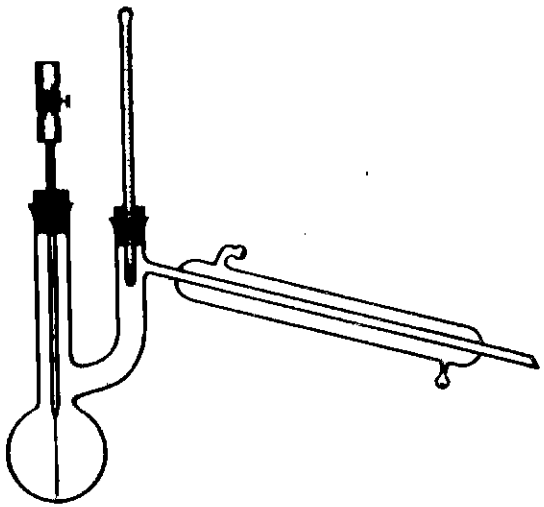
Tabela 4

Zależność ciśnienia i temperatury wrzenia od warunków destylacji

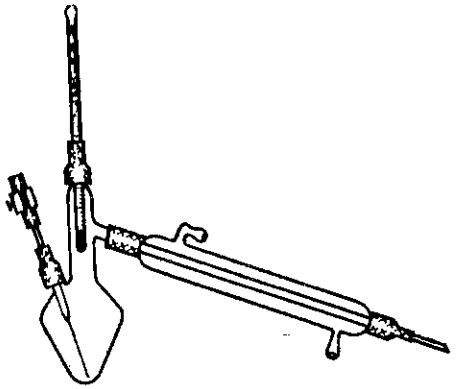
Destylacja		Ciśnienie mm Hg	Temperatura wrzenia °C
Destylacja pod zwykłym ciśnieniem		760	250
Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem:			
pompa wodna	lato	25	144
	zima	15	134
pompa olejowa	złe warunki	10	124
	dobre warunki	3	99
	bardzo dobre warunki	1	89
pompa dyfuzyjna rtęciowa		0,01	30

skłonność do używania kolb zbyt dużych, co staje się przyczyną większych strat podczas destylacji. Nie udaje się wtedy ilościowo wydestylować substancji — następuje przegrzewanie i rozkład na dnie i ściankach kolby. Należy dobierać kolby o objętości około 2-krotnie większej od spodziewanej objętości surowego produktu, który będzie oczyszczany przez destylację próżniową.

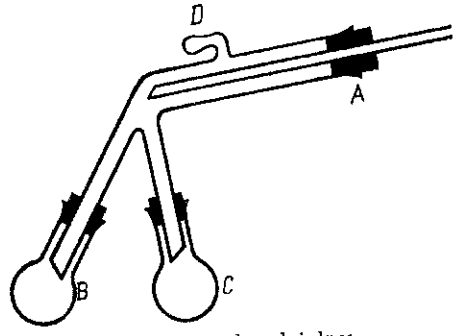
Ilość surowego produktu wynosi zazwyczaj o 10—20% więcej od spodziewanej ilości substancji czystej. Nie należy dobierać pojemności kolby Claisena do pozostałości, jaką się otrzymuje po oddestylowaniu eteru lub benzenu z przygotowanego wyciągu syntetyzowanej lub oczyszczanej substancji. Początkujący zazwyczaj niedokładnie usuwają rozpuszczalnik, dlatego pozostałość zawiera jeszcze zazwyczaj lotne produkty



Ryc. 61. Kolba destylacyjna Claisena.



Ryc. 62. Zestaw do destylacji małych ilości substancji.



Ryc. 63. Przedłużacz dwudzielny z bocznym tubusem.

i nie daje obrazu właściwej objętości surowego produktu, jaki pozostanie w kolbie Claisena.

Do destylacji małych ilości substancji (kilka lub kilkanaście gramów) praktyczne jest użycie konicznej kolby destylacyjnej w zestawie podanym na ryc. 62. W środkowym tubusie tkwi termometr, w bocznym kapilara, uszczelniona za pomocą krótkich grubościennych odcinków węża gumowego.

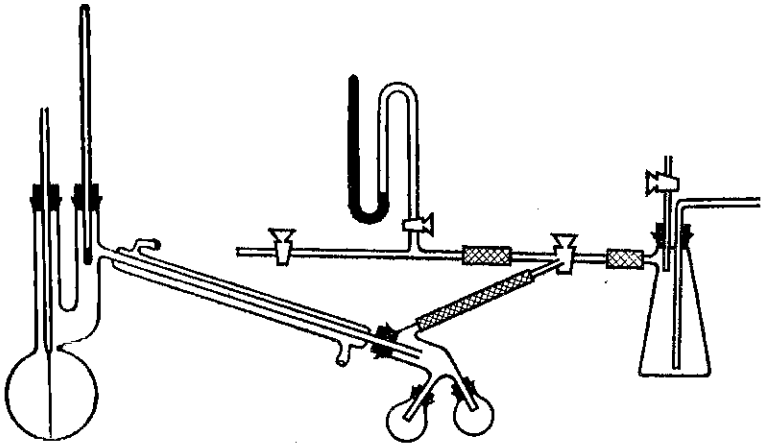
Wyeliminowanie korków gumowych i użycie w ich miejsce odcinków węża, zabezpiecza w znacznym stopniu od stykania się par destylatu z gumą, co jest ważne zwłaszcza dla związków wrzących powyżej 160°.

2. Odbieralniki. Jako odbieralniki stosuje się kolby okrągłodenne, które zależnie od ilości destylowanej cieczy oraz ilości spodziewanych frakcji łączy się z kolbą Claisena za pomocą odpowiedniego typu przedłużacza.

Bardzo niepraktyczny i nieodpowiedni do destylacji próżniowej (w której konieczne jest oddzielenie co najmniej przedgonu) jest aparat podany na rycinie 55, stosowany do oddestylowywania rozpuszczalników. Każda zmiana frakcji jest wtedy związana z koniecznością przerywania destylacji i wyrównania ciśnienia do atmosferycznego, co często pociąga za sobą zatkanie wąskiej kapilary drobnymi zanieczyszczeniami płynu. Powstaje wtedy konieczność wyjęcia kapilary i obcięcia jej powyżej miejsca zatkania lub przygotowania nowej. Ponowne właściwe umieszczenie kapilary w kolbie wypełnionej płynem, tak by sięgała do dna, nie jest łatwe z powodu złej widoczności i pociąga dużą stratę czasu. Ponadto dla substacji wrażliwych przerywanie destylacji, a co za tym idzie przedłużanie czasu ogrzewania, prowadzi do bardzo znacznego rozkładu.

Przy ilościach kilkunastu do kilkudziesięciu gramów destylowanej substancji, z jakimi student ma najczęściej do czynienia, praktyczne jest użycie przedłużacza dwudrożnego z bocznym tubusem („krówka") (ryc. 63).

Najszerszy otwór *A* łączy się za pomocą korka gumowego z rurką



Ryc. 64. Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

zgęszczającą kolby Claisena. Analogicznie końce *B* i *C* łączy się z odbieralnikami, a tubus *D* rurką gumową z pompą wodną zawsze przez kolby bezpieczeństwa.

Opisany zestaw pozwala na zebranie przedgonu i frakcji głównej; pogonu, który jest zazwyczaj niewielki w preparatach ćwiczeniowych, nie zbiera się pozostawiając go w kolbie. Jeżeli w wyjątkowych przypadkach ciecz jest złożoną mieszaniną i zachodzi potrzeba zebrania większej ilości frakcji, należy przerwać ogrzewanie, a po ostygnięciu płynu ostrożnie połączyć aparaturę z atmosferą i wymienić używane odbieralniki na nowe płaskodenne kolbki.

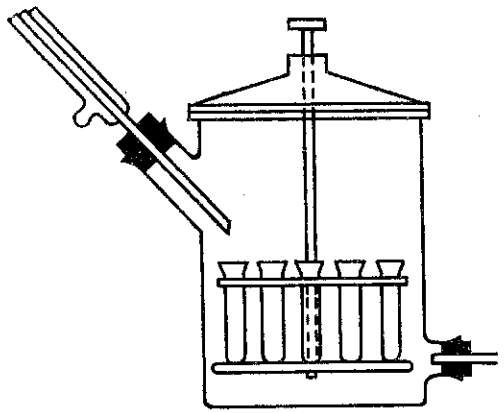
Najprostszy zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem dla oczyszczania substancji otrzymywanych w toku practicum przedstawia ryc. 64. Jeżeli okaże się potrzeba zbierania większej ilości frakcji, w miejsce „krówki" stosuje się odbieralnik Anschütza (ryc. 67).

Do destylacji frakcyjnej przy większej liczbie frakcji (prace badawcze) może znaleźć zastosowanie aparat Brühla (ryc. 65).

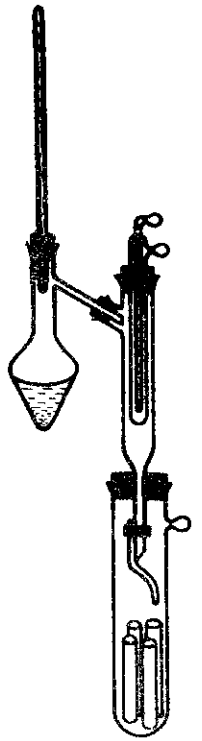
Zasadniczą częścią jest okrągły tarczowy statyw, w którym umieszcza się probówki (różnej wielkości). Statyw obraca się dookoła pionowej osi za pomocą pręta przechodzącego przez korek umieszczony w tubusie pokrywy. Przez boczny tubus przeprowadza się rurkę zgęszczającą kolby Claisena, tak aby jej wylot sięgał nad probówkę-odbieralnik. Obrót tarczy statywu daje zmianę odbieralnika.

Do destylacji małych ilości substancji, otrzymywanych w skali półmikro, można użyć zestawu podanego na ryc. 66, złożonego z prostych elementów, łatwych do przygotowania w każdym laboratorium. Przy małych ilościach cieczy zamiast kapilary można użyć kamyczka wrzennego lub waty szklanej (mały zwitek).

Do destylacji frakcyjnej większej ilości substancji (powyżej kilkudzie-



Ryc. 65. Aparat Brühla.



Ryc. 66. Zestaw do destylacji w skali półmikro (wg Organikum).

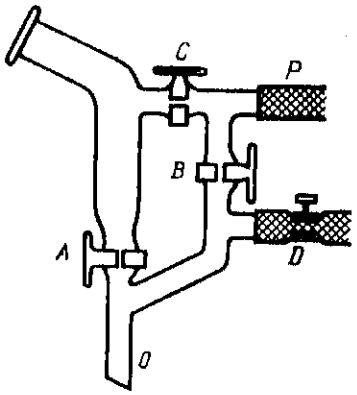
sięciu gramów) stosuje się przedłużacze Anschütza (podobną modyfikacją jest trójkąt Perkina), pozwalające na zbieranie i wygodne oddzielanie dowolnej ilości frakcji (ryc. 67) — frakcje zmienia się bez przerywania toku destylacji.

Przedłużacz Anschütza nie nadaje się do destylacji cieczy gęstych o dużej lepkości lub łatwo krzepnących, ponieważ wtedy kurek i cała część tkwiąca w szyjce odbieralnika mogą ulec zatkaniu, a podgrzewanie palnikiem jest niebezpieczne.

Główną wadą aparatu jest łamliwość (3 krany) w rękach początkujących, dlatego montowanie lub rozmontowywanie powinno odbywać się pod opieką asystenta.

Przedłużacz (rozdzielnik) Anschütza działa w następujący sposób: górny otwór wlotowy łączy się z rurką boczną kolby Claisena. Wszystkie 3 krany są dwudrożne. Wylot *O* łączy się z odbieralnikiem (kolbka kulista o znanej wadze), wylot *P* — z pompą. W czasie destylacji są otwarte wszystkie kurki *A*, *B*, *C*, a zamknięty zacisk *D*.

W celu zmiany frakcji zamyka się kurek *A* i *B*, po czym nie przerywając toku destylacji (zwalnia się jedynie jej szybkość usuwając palnik) otwiera zacisk *D*, aby uzyskać połączenie z atmosferą. Po wyrównaniu



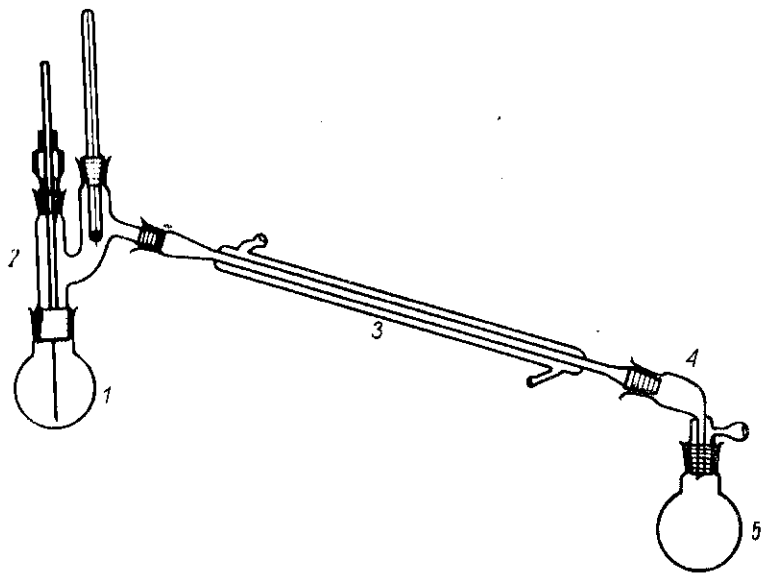
Ryc. 67. Przedłużacz Anschütza.

ciśnienia zmienia się odbieralnik na nowy, zamyka zacisk *D*, otwiera ostrożnie kurek *B* i po otwarciu kurka *A* zbiera następną frakcję. Przy użyciu większych odbieralników lepiej jest zamknąć kurek *C* przed otwarciem kurka *B*, kurek *C* otwiera się w kilka sekund po otwarciu kurka *B*, w przeciwnym bowiem razie powietrze z odbieralnika przedostające się do kolbki przez *B* i *C* może zakłócić tok destylacji.

Podobnie jak w przypadku destylacji pod zwykłym ciśnieniem, wskazane jest wdrażanie zaawansowanych studentów do przeprowadzania destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w aparaturze zaopatrzonej w szlify. Jest to zwłaszcza wskazane przy destylacji związków wrzących powyżej temp. 160°, w której korki gumowe miękną i są atakowane przez pary destylatu, co może spowodować jego zanieczyszczenie. Najbardziej typowy i wygodny zestaw aparatury szlifowej do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem przedstawia ryc. 68.

Składa się on z: *1* — kolby kulistej krótkoszyjnej; *2* — nasadki Claisena; *3* — chłodnicy Liebiga; *4* — przedłużacza; *5* — odbieralnika.

Użycie kolby kulistej krótkoszyjnej jako kolby destylacyjnej ułatwia usuwanie pozostałości po destylacji, która często stanowi spieczoną, smo-

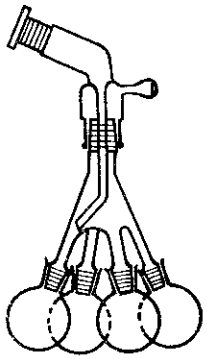


Ryc. 68. Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem z połączeniami na szlif (wg Nautrupa).

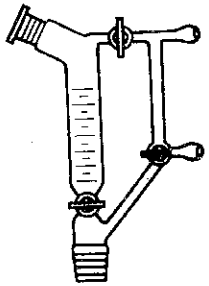
listą masę. Kapilara ikwiąca w cylindrycznej wkładce na szlif wprowadzonej do głównego tubusa nasadki jest połączona ze zwężoną częścią wkładki za pomocą odcinka grubościennej rurki gumowej. Dla ułatwienia łączenia tych obu elementów wskazane jest lekkie posmarowanie gliceryną wewnętrznej części rurki gumowej.

Dla związków destylujących powyżej 150° zamiast chłodnicy Liebiga używa się chłodnicy powietrznej (ryc. 32 *a*). Należy zwrócić uwagę, aby średnice rurek, z których skapuje destylat do przedłużacza i odbieralnika, nie były za wąskie (5—6 mm wewn. średnica).

Jeżeli w toku destylacji przewiduje się jedynie zbieranie przedgonu i frakcji głównej, można użyć zestawu podanego na ryc. 68. Po zebraniu



Ryc. 69. Przedłużacz z odbieralnikami („pająk"; wg Nautrupa).



Ryc. 70. Przedłużacz Anschütza (wg Nautrupa).

przedgonu należy go ochłodzić co najmniej do temp. ok. 50°, połączyć aparaturę z atmosferą, zmienić odbieralnik i po ponownym wytworzeniu zmniejszonego ciśnienia, sprawdzeniu działania kapilary (w razie potrzeby obcina się kawałek końcówki), przeprowadza się dalszą destylację, zbierając frakcję główną. Najczęściej jednak zachodzi potrzeba zbierania kilku frakcji. W tym przypadku można polecić zastosowanie zestawu przedstawionego na ryc. 69, tzw. „pająka" — ilość zbieranych frakcji jest tu ograniczona do 4. Możliwość zbierania jeszcze większej ilości frakcji (co w toku ćwiczeń studenckich praktycznie się nie zdarza) daje zastosowanie przedłużacza Anschütza (ryc. 70), zaopatrzonego w 2 szlify: przy górnym i dolnym otworze. Jest to jednak przyrząd drogi o konstrukcji ciężkiej i bardzo łamliwej.

O g r z e w a n i e. Jako źródło ciepła przy destylacji próżniowej stosuje się ogrzewanie w łaźni olejowej, metalowej ze stopem Wooda, powietrznej (p. str. 17) lub palnikiem kolbki umieszczonej w lejku Babo i wreszcie bezpośrednie ogrzewanie palnikiem. Ten ostatni sposób jest praktyczny, zwłaszcza przy małych ilościach substancji oraz dla związków wrażliwych, które należy destylować szybko. Przy bezpośrednim

ogrzewaniu palnikiem utrzymanie równomiernej szybkości destylacji nie jest łatwe, sposób ten nie jest więc odpowiedni dla początkujących, którym najlepiej zalecić ogrzewanie na lejku Babo. Zastosowanie łaźni olejowej, szczególnie przy destylacji większych ilości cieczy pozwala na utrzymanie równomiernego tempa destylacji. Łaźnie olejowe mają jednak tę wadę, że nie pozwalają na sprawną zmianę szybkości destylacji. Ponadto w razie nieostrożnego manewrowania istnieje niebezpieczeństwo rozlania oleju, zapalenia się go lub pryskania i poparzenia olejem pracujących w przypadku dostania się wody do łaźni, co zdarza się np. gdy pęknie chłodnica wodna. Łaźnie olejowe mogą być stosowane do temp. 150°, powyżej — silnie dymią.

Wiele zalet mają łaźnie metalowe ze stopu Wooda, są jednak zbyt drogie, aby mogły być stosowane w praktyce studenckiej.

Należy pamiętać, że właściwe prowadzenie destylacji wymaga utrzymywania temperatury łaźni o ok. 20° wyższej od temperatury wrzenia frakcji głównej.

C h ł o d z e n i e. Przy destylacji związków, o temperaturze wrzenia niższej od 150° pod zmniejszonym ciśnieniem 10—25 mm (jakie wytwarza pompa wodna), należy chłodzić destylat, najlepiej nakładając na rurkę zgęszczającą kolby Claisena (ryc. 61) mały płaszcz wodny długości około 10—15 cm.

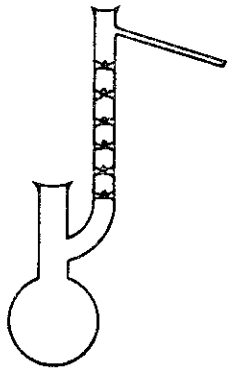
Przy dużych ilościach substancji (kilkaset gramów) można połączyć kolbę Claisena z przedłużaczem krótką chłodnicą Liebiga (długość płaszcza 30—40 cm).

Związki wyżej wrzące destyluje się bez dodatkowego chłodzenia, ponieważ wystarcza chłodzenie powietrzne.

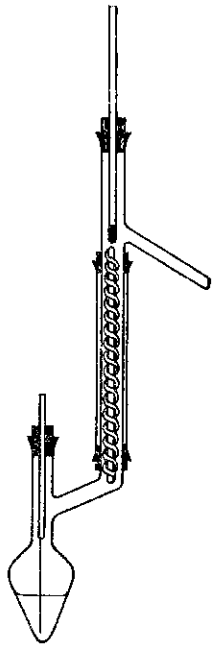
Przy destylacji związków łatwo krzepnących, lecz jednocześnie łatwo topliwych (trudno topliwych nie można w ogóle destylować przy użyciu opisanego zestawu) ogrzewa się ostrożnie rurkę zgęszczającą kolby i górną część przedłużacza miękkim płomieniem palnika, utrzymując dość szybkie tempo destylacji.

F r a k c j o n o w a n i e. Ciecze wrzące w bardzo szerokich granicach temperatur, stanowiące zatem mieszaniny co najmniej 2 składników o dość bliskiej temperaturze wrzenia, jakie otrzymuje się często w wyniku syntezy (zanieczyszczenia nieprzereagowanymi substratami), nie dają się na ogół rozdzielić przez zwykłą destylację z kolby Claisena. Rozdzielenie mieszanin można uzyskać przez zastosowanie jednoczesnej deflegmacji; do frakcjonowania związków niezbyt wysoko wrzących służy z dobrym wynikiem kolba Claisena, zaopatrzona w deflegmator Vigreux (ryc. 71).

W przypadku frakcjonowania substancji otrzymywanych w pracach badawczych, cenne usługi oddaje kolba Claisena zaopatrzona w deflegmator Widmera (ryc. 72). Precyzyjnie wykonany deflegmator Widmera jest drogi, ale daje bardzo dobre wyniki rozdzielania.



Ryc. 71. Kolba Claisena z deflegmatorem Vigreux.



Ryc. 72. Kolba Claisena z deflegmatorem Widmera.

Zasadniczą jego częścią jest spirala, której zwoje powinny być zeszlifowane i dokładnie dopasowane do ścianek kolby. Pod warunkiem, że destylacja będzie bardzo powolna i równomierna, najlepiej ze stopu Wooda, uzyskuje się doskonałe rozdzielenie składników otrzymując jednorodne frakcje wrzące w wąskich granicach temperatur.

Sposób przeprowadzenia destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Destylację pod zmiejszonym ciśnieniem należy rozpocząć od przygotowania czystego i suchego zestawu oraz sprawdzenia jego szczelności.

Szczelną aparaturę uzyskuje się wtedy, gdy wszystkie korki i rurki gumowe grubościenne używane do połączeń są z miękkiej, elastycznej gumy, a korki umieszczone w szyjkach i tubusach sięgają dość głęboko (co najmniej do $^1/_3$ swej wysokości). Otwory w korkach powinny być wywiercone równo, a tkwiące w nich rurki, powinny ciasno pasować (przed wsunięciem zwilżyć gliceryną), nie tak jednak, aby przy wkładaniu należało używać siły. Aparaturę ocenia się jako szczelną, jeżeli po połączeniu z pompą manometr wykazuje ciśnienie tylko minimalnie wyższe (1—2 mm) od tego, jakie daje działanie samej pompy po odłączeniu aparatury. Jeżeli podłączenie aparatury powoduje większy wzrost ciśnienia, należy wykryć i usunąć przyczynę istniejącej nieszczelności. W żadnym razie nie wolno destylować w nieszczelnej aparaturze; występujące wtedy większe wahania w ciśnieniu uniemożliwiają zaobserwowanie właściwych granic temperatury wrzenia, a ponadto nagły wzrost ciśnienia wskutek powiększenia się nieszczelności powoduje wzrost temperatury wrzenia i niebezpieczeństwo rozkładu substancji.

Przez kolejne wyłączanie poszczególnych części aparatury można dość szybko znaleźć źródło nieszczelności; należy badać oddzielną kolbę i część zawierającą odbieral-

nik. Kolbę Claisena zaopatruje się jak zwykle w termometr i kapilarę, lecz rurkę boczną łączy bezpośrednio z przewodami do pompy; jeżeli uzyska się dobrą próżnię, będzie to oznaczało, że przyczyna nieszczelności tkwi w korku łączącym „krówkę" lub przedłużacz Anschütza z kolbą albo w „odbierającej" części aparatury, którą z kolei należy zbadać.

W przypadku, gdy kolba Claisena okaże się nieszczelna, przyczyna może leżeć w nasadzeniu albo termometru, albo kapilary; przez kolejne umieszczenie tylko kapilary lub termometru i zamknięcie drugiego otworu pełnym korkiem, można szybko wykryć nieszczelności.

W celu zbadania szczelności „krówki" lub przedłużacza Anschütza w połączeniu z odbieralnikami, otwór wlotowy zamyka się pełnym korkiem, a boczny tubus łączy w zwykły sposób z pompą i sprawdza ciśnienie.

Podstawą podanego tu sposobu badania przyczyn nieszczelności jest założenie, że zamknięcie otworu świeżym, pełnym korkiem lub połączenie z przewodem do pompy grubościenną miękką rurką gumową nie daje nieszczelności.

Jeżeli korki i połączenia gumowe przy naciśnięciu robią wrażenie, że „siedzą" mocno, a wszystkie krany są dobrze nasmarowane (przy obrotach kurka szlify zachowują przezroczystość na całej powierzchni), przyczyna obserwowanej nieszczelności najczęściej tkwi w zbyt szerokiej kapilarze albo, co zdarza się również, w kolbie Claisena może być maleńki otworek, zazwyczaj w miejscu lutowania, niewidoczny dla oka.

Po sprawdzeniu i uzyskaniu szczelności aparatury wlewa się do kolby przygotowany do destylacji i zważony płyn, najczęściej będzie to pozostałość wysuszonego i odparowanego ekstraktu (por. ryc. 38), wyjmując jedynie korek z termometrem i wkładając w to miejsce lejek, którego nóżka powinna sięgać poniżej bocznej rurki kolby Claisena. Resztki substancji wypłukuje się możliwie najmniejszą ilością eteru lub benzenu. Po włożeniu korka z termometrem na swoje miejsce włącza się powoli „próżnię" otwierając ostrożnie kran prowadzący do pompy. Po ustaniu pienienia (gwałtowne wrzenie wprowadzonych rozpuszczalników) ogrzewa się lekko, aż do ustalenia się ciśnienia obserwowanego w aparaturze bez badanej cieczy. Niekiedy resztki rozpuszczalników, powodujące wzrost ciśnienia, udaje się usunąć dopiero po podgrzaniu całej cieczy do wrzenia. Jeżeli kapilara ma dość szerokie światło, a sprawność jej reguluje się nałożoną rurką ze ściskaczem, co zazwyczaj stosują początkujący, można skrócić czas usuwania resztek rozpuszczalników przepuszczając przez kapilarę przy otwartym ściskaczu większe ilości powietrza.

Przed rozpoczęciem destylacji należy jeszcze owinąć sznurem azbestowym główną szyjkę kolby Claisena, od części kulistej aż do wlotu szyjki bocznej, a szyjkę boczną aż do odgałęzienia rurki zgęszczającej.

Izolacja ta jest niezbędna zwłaszcza dla cieczy wysokowrzących, ponieważ zbyt duże różnice między temperaturą wrzenia a temperaturą otoczenia powodują silne skraplanie w szyjkach kolby, co niepotrzebnie przedłuża czas destylacji i naraża substancję na rozkład.

Po ukończeniu tych wszystkich wstępnych zabiegów przystępuje się do destylacji podgrzewając ciecz do wrzenia. Podczas destylacji prowadzonej z łaźni, kolba powinna być tak zanurzona, aby poziom cieczy znajdował się powyżej powierzchni płynu w łaźni. Temperatura łaźni powinna być około 20—25° wyższa od temperatury wrzenia substancji; zwłaszcza pod koniec destylacji konieczna jest większa różnica temperatur.

W przypadku oczyszczania surowego produktu, zawierającego jeden główny składnik (z czym ma najczęściej do czynienia student podczas ćwiczeń), po zebraniu zazwyczaj niewielkiego przedgonu (1—2 ml), temperatura ustala się, tzn. kolejne dwa odczyty na termometrze wskazują tę samą temperaturę. Zmienia się wtedy odbieralnik (wszystkie odbieralniki powinny być suche i uprzednio zważone) i zbiera frakcję główną. Należy dbać o możliwie równomierne tempo destylacji utrzymując w przybliżeniu szybkość 1—2 kropli na sekundę.

Od początku destylacji należy robić odczyty temperatury i ciśnienia w równych odstępach czasu, np. co pół minuty, jeśli są destylowane małe ilości cieczy, co kilka minut — jeśli większe. Należy zwrócić uwagę, aby odczyty temperatury były robione możliwie przy tej samej szybkości destylacji, szybkość ta bowiem wpływa na wskazania termometru. Podczas destylacji kran od manometru pozostawia się zamknięty, a otwiera go tylko w chwili odczytu. Jeżeli temperatura wrzenia zbieranej frakcji przekracza granice 2—3°, a dużo jeszcze płynu pozostaje w kolbie, ponownie zmienia się odbieralnik zbierając nową frakcję w granicach kilku stopni temperatury. Destylację prowadzi się aż do wyczerpania płynu lub do wystąpienia objawów rozkładu, jak wydzielanie się gazów, ciemnienie destylatu; należy wtedy przerwać ogrzewanie.

Odczyty temperatury i ciśnienia prowadzone wg podanych tu wskazówek mogą zapewnić dobry wynik destylacji, zebranie czystego produktu w granicach frakcji głównej.

W toku destylacji ciśnienie ulega niekiedy małym wahaniom (silny wzrost ciśnienia wskazuje na rozkład substancji i należy wtedy przerwać destylację); tym samym zmianom powinna ulegać i temperatura wrzenia. Jeżeli mimo spadku ciśnienia temperatura nie ulega zmianie, jest to jednoznaczne ze wzrostem temperatury wrzenia, co należy brać pod uwagę, ponieważ w przeciwnym razie frakcja główna będzie zebrana w zbyt szerokich granicach temperatury wrzenia, np. przy zbieraniu frakcji głównej od temperatury 151° przy ciśnieniu 12 mm Hg, cała ilość substancji czystej powinna przedestylować do temperatury 153°, jeżeli jednak w czasie destylacji ciśnienie opadło do 10 mm, należy zbierać destylat tylko do temp. 151° (co odpowiada 153°/12 mm Hg).

Wzrost temperatury wskazywałby na zawartość innej, wyżej wrzącej substancji.

Wszystkie odczyty temperatury i ciśnienia powinny być podczas destylacji notowane w zeszycie, a cały obraz destylacji ujęty w tabelę (p. tab. 5).

Studentów odrabiających ćwiczenia należy bezwzględnie wdrożyć w dokładne notowanie w czasie destylacji odczytów temperatury i ciśnienia i ujęcie ich możliwie od razu w postaci tabeli.

Rzut oka na tabelę pozwala asystentowi zorientować się, czy destylacja została wykonana prawidłowo.

Niekiedy zdarza się, że ogrzewana ciecz zaczyna bardzo silnie pienić się, co grozi niebezpieczeństwem jej przerzucania do odbieralnika. Zachowanie to cechuje czasem substancje źle osuszone lub zawierające ślady

alkaloidów, soli mineralnych (porównaj str. 113 oczyszczanie wyciągów), a ponadto i niektóre substancje czyste.

W przypadku substancji pieniących się kolbę ogrzewa się bezpośrednio palnikiem trzymanym w ręce i tak poruszanym, aby ogrzewać głównie boki, a nie dno kolby. Gdy mimo tego pienienie nie ustaje, należy skierować płomień palnika na górną pustą część kolby i boki. Oczywiście ruchy muszą być szybkie. Ogrzewa się na zmianę górę, boki, dno kolby (można dwoma palnikami), tak aby zbyt silnie grzejąc w jednym miejscu nie spowodować rozłożenia substancji. Destylację taką student powinien wykonywać pod opieką asystenta.

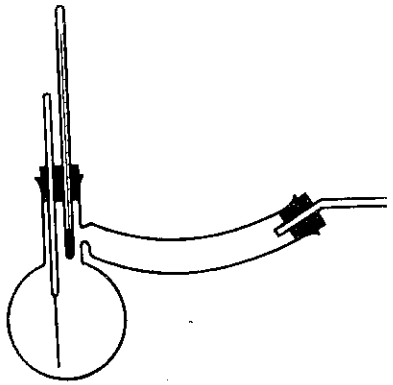
Tabela 5

Frakcje	Temperatura	Ciśnienie	Wydajność	Uwagi
Przedgon				szybkość destylacji
Frakcja I (główna)				częstotliwość odczytów
Frakcja II (pogon)				

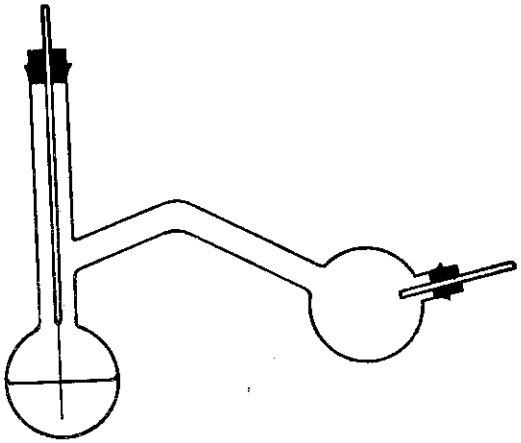
Po ukończeniu destylacji, dopiero po całkowitym ochłodzeniu destylatu, odcina się połączenie z pompą i wyrównuje ciśnienie do atmosfery, co zabezpiecza od możliwości rozkładu, utleniania się nietrwałych substancji. Po zabezpieczeniu głównej frakcji (zważenie i przelanie do odpowiedniego naczynia) należy przystąpić do rozmontowania, umycia i wysuszenia całego zestawu; pozostawianie brudnej aparatury na dłużej niż parę godzin jest objawem złej techniki pracy, a poza tym komplet do destylacji próżniowej jest zwykle przeznaczony dla prac kilku lub kilkunastu studentów i stale jest potrzebny.

Usunięcie termometru i kapilary z korków po destylacji nastręcza czasem trudności. Korki te — narażone na działanie wyższej temperatury — przywierają często do szkła. Przed wyjęciem termometru czy kapilary odchyla się najpierw przynajmniej w jednym miejscu korek, wpuszcza kroplę wody lub gliceryny, następnie kulkę termometru opiera na kilkakrotnie złożonym ręczniku na stole i naciska górną powierzchnię korka. Jeżeli nie okaże się to skuteczne, stosuje się wskazówki podane na str. 16.

Destylacja substancji stałych pod zmniejszonym ciśnieniem. Substancje stałe niskotopliwe mogą być destylowane przy użyciu powyżej opisanych zestawów, jedynie bez użycia chłodnicy. W przypadku destylacji związków o wyższej temp. topnienia, powyżej 30°, bardzo łatwo zamykają się światła wąskich przewodów krzepnącą substancją, toteż zwykła aparatura jest wtedy zupełnie nieodpowiednia.



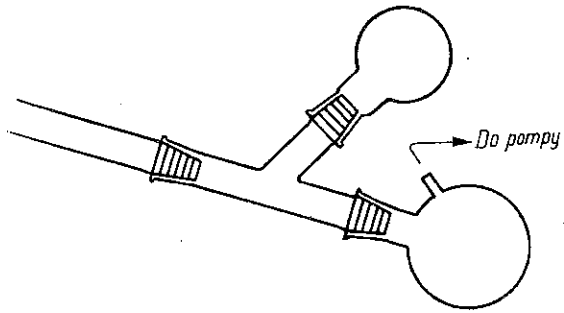
Ryc. 73. Kolba szablowa (wg Nautrupa).



Ryc. 74. Kolba szablowa zmodyfikowana.

Do destylacji substancji stałych stosuje się kolbę specjalnego kształtu, tzw. kolbę szablową (ryc. 73) lub jej modyfikację (ryc. 74).

Kolbę szablową łączy się za pomocą korka i rurki z kolbą ssawkową, co umożliwia zebranie niżej wrzących produktów. W razie krzepnięcia substancji w wąskiej rurce zgęszczającej należy ją ogrzewać ostrożnie płomieniem palnika. Dla kontrolowania temperatury w czasie destylacji, termometr umieszcza się wewnątrz kapilary. Opisany zestaw daje możliwość frakcjonowania, ale w przypadku substancji stałych destylacja ma na celu przede wszystkim oddzielenie frakcji głównej od wyżej wrzących



Ryc. 75. Zestaw do odbierania frakcji z połączeniami na szlif (wg Organikum).

substancji smolistych lub produktów nie skraplających się od lotnych. Po ukończeniu destylacji substancję wydobywa się przez wytapianie lub wyjęcie łopatką, dalsze oczyszczanie odbywa się drogą krystalizacji.

Do destylacji małych ilości substancji stałych rzędu do 1,0 g można polecić rurki 3-kulkowe, używane również do oczyszczania przez sublimację (porównaj rozdział 2. 1. 2. str. 82). W rurkach 3-kulkowych można dokonać frakcjonowania, jednak bez możliwości obserwowania tempera-

tury wrzenia, mierzy się jedynie temperaturę łazni, w której pojawiają się odpowiednie frakcje destylatu.

W przypadku rozporządzania aparaturą zaopatrzoną w szlify, do destylacji substancji stałych można użyć zestawu podanego na ryc. 68, stosując zamiast chłodnicy Liebiga, chłodnicę powietrzną (ryc. 32 *a*) połączoną z częścią „odbierającą" podaną na ryc. 75.

2.1.2. SUBLIMACJA

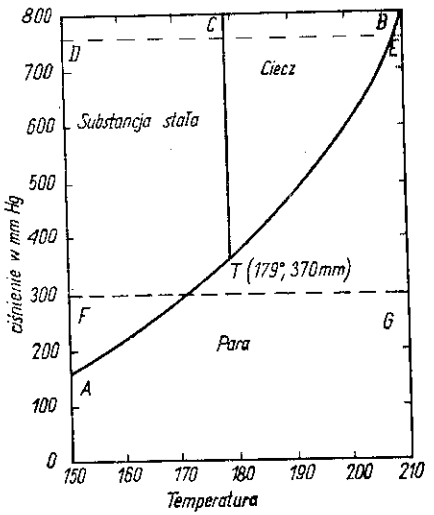
Sublimacja jest cennym sposobem rozdzielania i oczyszczania substancji stałych, zwłaszcza wtedy, gdy stosunki rozpuszczalności uniemożliwiają oczyszczanie przez krystalizację. Metoda ta może być dogodnie stosowana dla oczyszczania związków, które mają dość wysoką prężność pary; ma ona jednak dość ograniczony zakres, ponieważ stosunkowo niewielka ilość substancji łatwo sublimuje. Do znanych związków, które ulegają łatwo sublimacji nawet pod zwykłym ciśnieniem, należą: kwas benzoesowy, naftalen, antracen, kwas salicylowy, chinony; otrzymywane wydajności są jednak niewielkie.

Sublimacja polega na bezpośrednim przejściu fazy stałej w gazową podczas ogrzewania i gazowej w stałą podczas oziębiania — bez przejściowego stadium fazy ciekłej. Ponieważ podczas przebiegu sublimacji jest wyłączony jakikolwiek kontakt z fazą ciekłą, otrzymany sublimat ma zazwyczaj postać krystaliczną i jest związkiem jednorodnym. Podstawy teoretyczne zjawiska sublimacji wyjaśniają najlepiej rozważania graficzne.

Podany na ryc. 76 wykres przedstawia zależność prężności pary od temperatury na przykładzie kamfory we wszystkich stanach jej skupienia: substancji stałej, cieczy, pary. Odcinek *AT* krzywej przedstawia zależność prężności od temperatury dla fazy stałej; odcinek *TB* tę samą zależność dla fazy ciekłej, a linia prosta *TC* przedstawia temperaturę topnienia kamfory przy różnych ciśnieniach. Można przyjąć, że temperatura topnienia jest prawie niezależna od ciśnienia. Punkt przecięcia *T* trzech wzmiankowanych odcinków, tzw. punkt potrójny, jest charakterystyczny dla każdego związku, wskazuje temperaturę i ciśnienie (odcięta i rzędna punktu *T*), w którym jedynie mogą istnieć obok siebie w stanie równowagi trzy fazy: substancja stała, ciecz, para. Punkt potrójny leży bardzo blisko punktu topnienia, np. dla kamfory punkt potrójny przypada w temperaturze 179° przy prężności 370 mm Hg.

Rozważanie podanego wykresu szczególności zakresów trwania poszczególnych faz, prowadzi do wniosku, że bezpośrednie przejście z fazy stałej do gazowej i odwrotnie, z wyłączeniem przejścia przez stan ciekły, jest możliwe tylko przy zachowaniu ciśnienia poniżej prężności w punkcie potrójnym, a zatem dla kamfory poniżej 370 mm, jak wskazuje na to np. linia *FG*. Natomiast przy wszystkich ciśnieniach powyżej prężności w punkcie potrójnym, przejście od zakresu fazy stałej do gazowej i odwrotnie musi odbyć się przez zakres fazy ciekłej. Na przykład oziębianie pary czystej kamfory wykazującej prężność 760 mm Hg spowoduje powstawanie najpierw cieczy, która zestala się dopiero przy dalszym oziębianiu, jak wskazuje na to przejście wzdłuż linii *ED*.

Sublimacja może odbywać się zatem tylko w temperaturze i przy ciśnieniu niższym od odpowiednich wartości punktu potrójnego *T* dla danej substancji. Przy sublimacji w zwykłych warunkach, pod ciśnieniem atmosferycznym, zatem w obecności powietrza, bezpośrednie przejście fazy stałej w gazową (sublimowanie) jest możliwe tylko w temperaturze, w której prężność cząstkowa danej substancji jest niższa od prężności w punkcie potrójnym.



Ryc. 76. Wykres współistnienia trzech faz dla kamfory.

Kamfora ogrzewana pod zwykłym ciśnieniem (w atmosferze powietrza), np. do temperatury 170° wykazuje prężność cząstkową 300 mm, zatem niższą od prężności w punkcie potrójnym (370 mm Hg), więc w tych warunkach przechodzi bezpośrednio w stan pary; substancja stała i para znajdują się w równowadze. Po zetknięciu z zimną powierzchnią pary ulegają oziębieniu, prężność cząstkowa szybko spada, substancja zestala się. Przejście cząsteczek substancji z gorącego obszaru (wyższa prężność) do zimnego (niższa prężność) odbywa się dość powoli, zwłaszcza w obecności powietrza czy innego obojętnego gazu, którego cząsteczki hamują dyfuzję sublimującej substancji; powietrze zmniejsza zatem szybkość sublimacji. Sublimacja jest w zasadzie procesem powolnym, znacznie wolniejszym od destylacji.

Pod zwykłym ciśnieniem sublimują tylko te substancje, które w stanie stałym w temperaturze poniżej punktu potrójnego (praktycznie poniżej punktu topnienia), wykazują dość znaczną prężność, co najmniej kilku milimetrów. W przypadkach niższej prężności sublimowanie jest tak powolne, że przestaje być praktyczną metodą oczyszczania. Tabela 6 [3] podaje przykładowo kilka substancji, których prężność w punkcie topnienia jest dość wysoka.

Związki, które w punkcie topnienia wykazują zbyt niską prężność, mogą być oczyszczone drogą sublimacji pod zmniejszonym ciśnieniem - usuwanie powietrza ułatwia dyfuzję. Prężność substancji pozostaje wprawdzie taka sama w danej temperaturze, ale stanowi znacznie większy udział w prężności ogólnej - - najskuteczniejsza jest zatem sublimacja w wysokiej próżni. Gorsze wyniki uzyskuje się przy sublimacji

Tabela 6

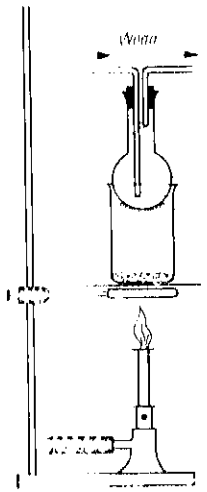
Prężność pary w punkcie topnienia

Substancja	Temperatura topnienia °C	Prężność pary mm Hg
Trójchlorooctan	186	780
Kamfora	179	370
Jod	114	90
Antrachinon	286	14
Naftalen	80	7
Kwas benzoesowy	121	6

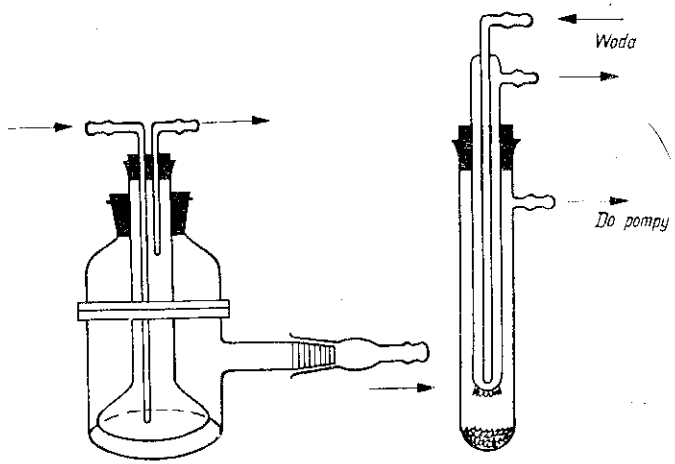
w strumieniu gazu obojętnego. Metoda ta jednak pozwala również zwiększyć szybkość sublimacji. Cząsteczki strumienia gazu ułatwiają przemieszczanie cząsteczek substancji z obszaru ogrzewanego do chłodzonego; można wtedy ogrzewać nawet powyżej temperatury topnienia pod warunkiem, że szybkość strumienia gazu wystarczy do utrzymania prężności cząstkowej unoszonej substancji poniżej prężności w punkcie topnienia. Metoda ma jednak tę wadę, że wskutek nasycenia się gazu parami substancji powstają straty substancji oczyszczanej.

Technika sublimacji. Najprostszy aparat, którym można się posługiwać przy sublimacji pod zwykłym ciśnieniem składa się ze zlewki z dobrego szkła umieszczonej na siatce lub łaźni piaskowej (ryc. 77).

Wylot zlewki zamyka się kolbą z przepływającą zimną wodą. Sublimat osiada na dnie kolby w górnej części zlewki. Sublimacji takiej towarzyszy często rozkład i zwęglenie części materiału. Znacznie lepsze wyniki daje sublimacja pod zmniejszonym ciśnieniem.



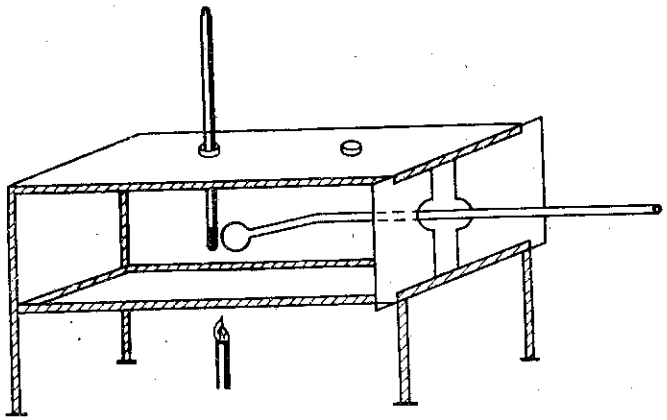
Ryc. 77. Aparat do sublimacji



Ryc. 78. Zestawy do sublimacji.

Znajdują tu zastosowanie zestawy podane na ryc. 78, mają one jednak różne wady. Sublimacja przebiega powoli, a poza tym zestawy nie zabezpieczają przed możliwością, że część sublimatu może odpaść do przestrzeni ogrzewanej.

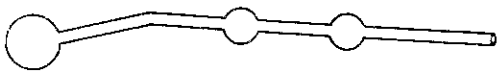
W pracach badawczych osiąga się zadowalające wyniki stosując rurkę kulkową ogrzewaną w miedzianej lub mosiężnej łaźni powietrznej o ścianach i pokrywie wyłożonych azbestem. Przednia i tylna ściana na prawie całej powierzchni ma okna szklane. Jeżeli substancja, którą oczyszcza się, jest zasadniczo jednorodna, a chodzi głównie o oddzielenie nielotnych, smolistych zanieczyszczeń, wystarcza rurka jednokulkowa (ryc. 79).



Ryc. 79. Rurka jednokulkowa.

W przypadku bardziej złożonej mieszaniny, gdy istnieje potrzeba frakcjonowania, stosuje się rurkę 3-kulkową (ryc. 80).

Substancję wsypuje się do rurki za pomocą lejka o nóżce sięgającej do dna kulki lub wlewa roztwór (eterowy, acetonowy lub w alkoholu metylowym). Następnie usuwa się rozpuszczalnik przez ogrzewanie na łaźni wodnej i stosowanie z przerwami zmniejszonego ciśnienia.



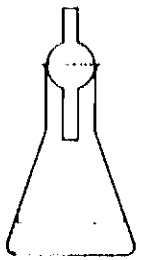
Ryc. 80. Rurka trójkulkowa.

Podczas odparowywania rozpuszczalnika wylot rurki łączy się z przewodem próżniowym, a rurkę należy cały czas wstrząsać, aby zapobiec przegrzewaniu się cieczy. Czynność ta wymaga wprawy, ponieważ chwila nieuwagi może spowodować wciągnięcie roztworu do przewodu pompy.

Pod koniec odparowywania należy bardzo ostrożnie stosować działanie pompy włączając ją tylko na krótką chwilę, gdyż wskutek dość raptownego wydzielania się substancji stałej występuje duża tendencja do pryskania i zanieczyszczania górnej części rurki. Po usunięciu widocznych ilości rozpuszczalnika włącza się pompę na dłuższy czas i ogrzewa na łaźni wodnej, do całkowitego usunięcia rozpuszczalnika. Rurkę z wprowadzoną w podany sposób substancją umieszcza się poziomo w łaźni powietrz-

nej tak, aby 2 kulki znalazły się na zewnątrz. W tej części zewnętrznej będzie się zbierał sublimat lub destylat po osiągnięciu temperatury sublimacji lub wrzenia.

W otworze pokrywy umieszcza się termometr (kulka rtęci na poziomie rurki). Wylot rurki łączy się z przewodem prowadzącym do pompy olejowej lub rtęciowej. Po osiągnięciu dobrej próżni rozpoczyna się ogrzewanie. W przypadku substancji dość lotnych, należy chłodzić kulkę zewnętrzną rurki sublimacyjnej kawałkami bibuły zwilżonymi zimną wodą, aby uniemożliwić ulatnianie się substancji. Jeżeli uzyskany sublimat nie jest jeszcze dostatecznie czysty, wsuwa się rurkę głębiej do łaźni powietrznej (do drugiej kulki włącznie) i powtarzając ogrzewanie uzyskuje ponowną sublimację do kulki trzeciej, znajdującej się na zewnątrz.



Ryc. 81. Wyciąganie osadu lotnym rozpuszczalnikiem.

Ta sama aparatura pozwala na sublimację frakcjonowaną. Początkowo wsuwa się do łaźni 2 kulki rurki sublimacyjnej, zbiera lotny przedgon, potem wysuwa kulkę środkową i zbiera do niej frakcję główną, mniej lotną. Po ukończeniu sublimacji wysuwa się rurkę z łaźni, po ostygnięciu łączy z atmosferą, po czym odcina kulkę lub tę część rurki, w której znajduje się sublimat. Osad, jeżeli to możliwe, wyskrobuje się wąską łopatką, albo wypłukuje czystym lotnym rozpuszczalnikiem, w którym dobrze rozpuszcza się dana substancja. W tym celu mały kawałek odciętej rurki umieszcza się w kolbie stożkowej, dodaje potrzebnego rozpuszczalnika a następnie ogrzewa na łaźni wodnej. Po rozpuszczeniu się substancji usuwa się pustą rurkę, a rozpuszczalnik odparowuje ostrożnie pod zmniejszonym ciśnieniem, np. umieszczając wylot przewodu połączonego z pompą nad powierzchnią płynu w kolbie. Jeżeli sublimat znajduje się w odciętej kulce, umieszcza się ją w wylocie kolby stożkowej, wlewa rozpuszczalnik i stawia na wrzącej łaźni wodnej (ryc. 81). Pary rozpuszczalnika spłukują substancję do kolby stożkowej. Czystą kulkę usuwa się (wskazane jest zważenie z substancją i po jej usunięciu), a rozpuszczalnik, zależnie od ilości, oddestylowuje lub odparowuje w możliwie najniższej temperaturze.

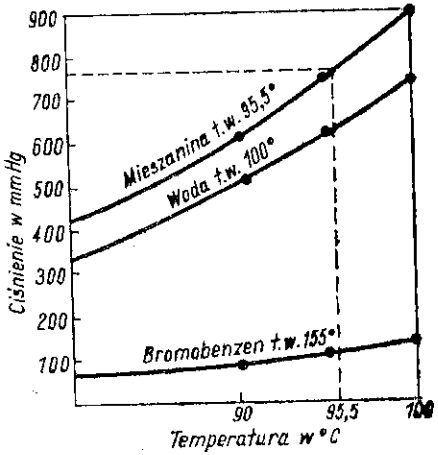
2.1.3. DESTYLACJA Z PARĄ WODNĄ

Destylacja z parą wodną jest wygodną metodą oczyszczania substancji stałych i ciekłych nie mieszających się z wodą, lotnych zaś z parą wodną, tzn. wykazujących w temperaturze bliskiej 100° dość znaczną prężność pary. Proces polega na przemianie substancji zawieszonej w wodzie w stan gazowy strumieniem doprowadzonej pary wodnej.

Destylacja z parą wodną jest jedną z metod wyodrębniania związków otrzymywanych syntetycznie lub ze źródeł naturalnych, pozwala nie tylko na oczyszczenie, oddzielenie od smolistych zanieczyszczeń i roztworów soli, lecz również na odzielanie z mieszaniny składników lotnych z parą wodną, np. rozdzielanie izomerów różniących się stopniem lotności (orto- i para-nitrofenole).

Destylacja z parą wodną pozwala na oddzielenie zanieczyszczeń lotnych z parą wodną, gdy badana substancja jest nielotna lub może być łatwo zmieniona w nielotną, np. drogą tworzenia soli. Destylacja z parą wodną oddaje cenne usługi, jeśli innych metod, jak np. ekstrakcji, nie można zastosować z powodu skłonności do tworzenia się emulsji.

Korzyści, jakie daje destylacja z parą wodną i najbardziej celowy zakres jej zastosowania, przynoszą rozważania teoretyczne tego procesu. Prężności par rozdzielanych substancji całkowicie niemieszających się ze sobą (przypadek graniczny) podlegają prawu Daltona, nie wpływają na siebie, a prężność pary nasyconej, panująca w takim układzie, równa się sumie prężności cząstkowych składników mieszaniny: $p = p_1 + p_2$. Mieszanina taka osiąga temperaturę wrzenia, gdy suma prężności par nasyconych składników zrównoważy ciśnienie atmosferyczne. Osiągana temperatura wrzenia mieszaniny jest zawsze niższa od temp. wrzenia składnika bardziej lotnego (o większej prężności cząstkowej).



Ryc. 82. Wykres zależności: prężność-temperatura bromobenzenu, wody i ich mieszaniny.

Stosunki te dobrze ilustruje wykres zależności prężności pary i temperatury np. dla bromobenzenu, wody i ich mieszaniny. Odpowiednie wartości prężności pary wodnej i bromobenzenu w różnych temperaturach podane są w tablicach stałych fizykochemicznych [4]. Z diagramu (ryc. 82) wynika, że mieszanina obu składników osiąga prężność 760 mm Hg w temperaturze 95,5°; jest to temperatura, w której bromobenzen destyluje z parą wodną.

W wyniku sumowania się prężności par substancja destylowana z parą wodną osiąga temp. wrzenia i destyluje, pomimo że jej własna prężność pary jest znacznie niższa od wartości ciśnienia atmosferycznego. Osiąga się zatem przemianę substancji w parę w temperaturze znacznie niższej od temperatury wrzenia pod zwykłym ciśnieniem, co stanowi pełną analogię do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Obniżenie temperatury wrzenia, co jest niezbędne w przypadku substancji łatwo ulegających rozkładowi podczas destylacji pod zwykłym ciśnieniem, można osiągnąć zmniejszając istniejące ciśnienie za pomocą pompy lub uzupełniając ciśnienie cząstkowe substancji za pomocą ciśnienia pary wodnej albo strumienia gazu obojętnego do ciśnienia atmosfery. Destylacja z parą wodną jest prowadzona z reguły poniżej 100°.

Poniżej podane rozważania pozwalają w przybliżeniu przewidzieć wydajność destylacji z parą wodną oraz ilość wody, jaką należy użyć do przedestylowania określonej ilości oczyszczanej substancji. Z hipotezy Avogadra wynika, że ciśnienia cząstkowe par dwóch substancji w określonej temperaturze są proporcjonalne do liczby cząsteczek znajdujących się w stanie pary w określonej objętości.

$$p_1 : p_2 = n_1 : n_2 \qquad (1)$$

n_1, n_2 — ilość cząsteczek,
p_1, p_2 — prężność par nasyconych.

Dla ilości wagowych „w" wynika zależność:

$$n = \frac{w}{M} \qquad M = \text{ciężar cząsteczkowy} \tag{2}$$

stąd

$$w = n \cdot M \tag{3}$$

Skład destylatu z parą wodną (woda/substancja) przedstawiają równania 4—7:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{n_1 M_1}{n_2 M_2} = \frac{p_1 M_1}{p_2 M_2} \qquad \begin{matrix} w_1 \text{ — ilość substancji} \\ w_2 \text{ — ilość wody} \end{matrix} \tag{4}$$

$$w_1 n_2 M_2 = w_2 n_1 M_1 \tag{5}$$

$$w_2 = \frac{18 \cdot p_2 \cdot w_1}{M_1 p_1} \tag{6}$$

$$\text{Ilość wody destylującej z 1 g substancji} = \frac{18 \cdot p_{\text{wody}}}{M_{\text{subst.}} \cdot p_{\text{subst.}}} \tag{7}$$

Ilości destylujących substancji są proporcjonalne do ich prężności cząstkowych i ciężarów cząsteczkowych. Duże wartości w_1 wskazują na korzystny wynik destylacji, tzn. względnie duże ilości substancji przechodzą z parą wodną (destylacja wydajna). Jak wynika z zależności (4), ilość destylującej substancji osiąga większą wartość, gdy związek ma dość duży ciężar cząsteczkowy i dość znaczną prężność pary. Ponieważ woda ma niski ciężar cząsteczkowy 18 i stosunkowo niewysoką prężność pary nasyconej, iloczyn p_2M_2 nie jest wartością dużą i tym samym ilość destylatu w_1 (5) może osiągnąć większe wartości; pozwala to na szybkie przedestylowanie substancji o większym ciężarze drobinowym M_1 nawet przy stosunkowo małej prężności cząstkowej p_1 (7).

Substancje wykazujące prężność pary co najmniej 5—10 mm Hg w temperaturze 100° mogą już być dość ekonomicznie destylowane z parą wodną.

Poniżej podany konkretny przykład destylacji bromobenzenu z parą wodną ilustruje, że za pomocą równania (7) można łatwo obliczyć wydajność destylacji.

p_1 114 mm Hg (bromobenzen); $p_2 = 646$ mm Hg (woda)

Po podstawieniu podanych wartości oraz ciężarów cząsteczkowych bromobenzenu (157) i wody (18) do równania (7) wynika, że do przedestylowania 1 g bromobenzenu potrzeba 0,64 g wody (61% C_6H_5Br w destylacie):

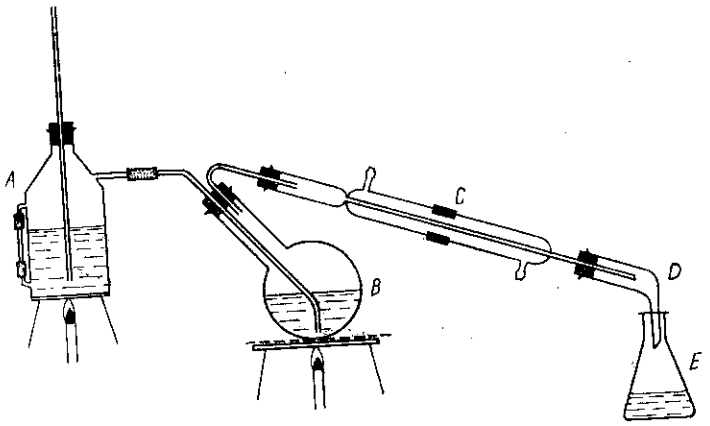
$$\text{g wody/1 g bromobenzenu} = \frac{18 \cdot 646}{157 \cdot 114} = 0{,}64$$

Analogiczne wyliczenia prowadzą do wniosku, że nitrobenzen i woda, a także anilina i woda destylują w stosunku 1 : 4, natomiast benzen i woda w stosunku 1 : 0,1.

Destylacja z parą wodną przegrzaną. Z równania (7) wynika, że efekt destylacji zwiększa się znacznie przez podwyższenie prężności pary substancji oczyszczanej. Osiąga się to przez zastosowanie pary przegrzanej, tj. pary o znacznie wyższej temperaturze niż ta, jaka odpowiada jej prężności w stanie nasyconym w warunkach uniemożliwiających kondensację pary. W celu oczyszczenia substancji, które w temperaturze 100° wykazują zbyt niskie prężności (destylacja w zwykłych warunkach jest mało wydajna) stosuje się najczęściej destylację z parą przegrzaną do temp. 120—130°.

Destylacja zwykła z parą wodną aldehydu benzoesowego pozwala uzyskać destylat zawierający 32% aldehydu ($p_1 = 56{,}5$; $p_2 = 703{,}5$ w temp. 98°). Przy zastosowaniu pary przegrzanej do 133° ($p_1 = 220$; $p_2 = 540$) wydajność aldehydu wzrośnie do 70%.

Technika destylacji z parą wodną. Najczęściej używany zestaw do destylacji z parą wodną przedstawia ryc. 83.

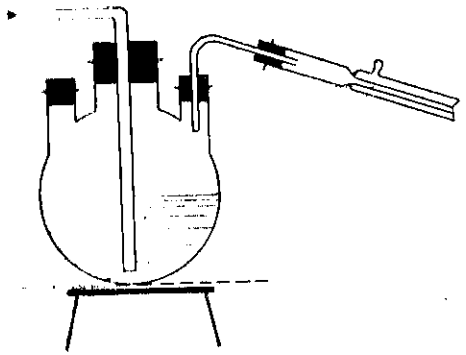


Ryc. 83. Zestaw do destylacji z parą wodną

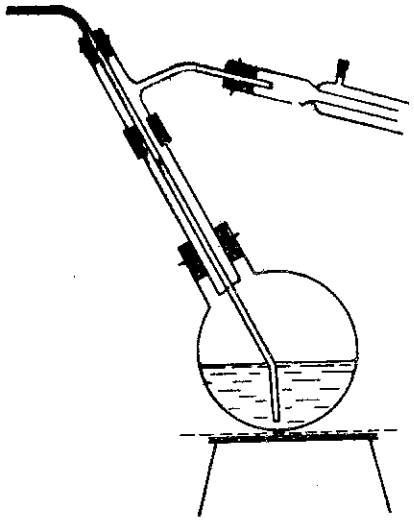
Pochylenie kolby *B* oraz kształt rurki wprowadzającej parę zabezpiecza przed przerzucaniem płynu do chłodnicy.

W przypadku gdy przenoszenie mieszaniny po reakcji do kolby *B* jest kłopotliwe (gęste, oleiste ciecze), destylację z parą wodną można wykonać bezpośrednio z naczynia, w którym była przeprowadzona reakcja (ryc. 84 i 85).

W celu przeprowadzenia destylacji (z kolby *B*, ryc. 83), mieszaniny nie zawierającej wody, dodaje się 1—2 objętości wody, tak aby łączna zawartość nie przekraczała połowy objętości kolby. Po doprowadzeniu wody do wrzenia kociołek *A* łączy się z kolbą *B* za pomocą odcinka rurki gumowej, osadzonej niezbyt ciasno. Kolbę *B* należy umieścić na siatce azbestowej i cały czas podgrzewać niewielkim płomieniem, dla zapobieżenia

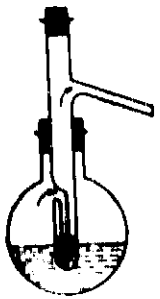


Ryc. 84. Destylacja z parą wodną z kolby trójszyjnej.

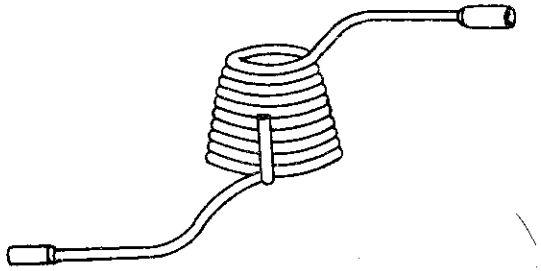


Ryc. 85. Destylacja z parą wodną z kolby, w której przeprowadzano syntezę.

kondensowania się pary. Jednocześnie należy regulować dopływ pary tak, aby ulegała ona całkowitemu skropleniu w chłodnicy. Destylację prowadzi się do uzyskania klarownego lub tylko lekko opalizującego destylatu, nie zawierającego już zawieszonych kropli czy osadu.



Ryc. 86. Destylacja z parą wodną w skali półmikro.



Ryc. 87. Przegrzewacz pary.

W przypadkach zatykania się chłodnicy destylowaną substancją, należy na chwilę zamknąć dopływ zimnej wody do płaszcza chłodnicy, co spowoduje stopienie się substancji i spłynięcie jej do odbieralnika. Po skończonej destylacji należy najpierw odłączyć kolbę *B* od kociołka — przy zdejmowaniu węża gumowego należy kierować wylot od siebie, aby uniknąć oparzenia gorącą parą, a dopiero potem usuwa się palniki; w przeciwnym razie nastąpi wciąganie cieczy z kolby *B* do kociołka.

Destylacja z parą wodną jest substancji, z jakimi ma do czynienia student w praktyce, trwa najczęściej kilka godzin. Wygodny aparat do destylacji ciągłej większych ilości substancji podaje Vogel [1].

Do destylacji w skali półmikro substancji w ilości od 0,5 do 5,0 g stosuje się proste urządzenie, podane na ryc. 86.

Substancję umieszcza się wewnątrz probówki o specjalnej konstrukcji. Generatorem pary jest woda w kolbce zewnętrznej. Dla przeprowadzenia destylacji z parą wodną przegrzaną między kociołek *A* i kolbę *B* włącza się przegrzewacz, przedstawiony na ryc. 87.

2.1.4. KRYSTALIZACJA

Krystalizacja jest powszechnie stosowaną i często najlepszą metodą oczyszczania substancji stałych. Rozdzielanie elementów siatki krystalicznej (rozpuszczanie) i jej następne tworzenie (krystalizacja) stanowi metodę szczególnie usprawniającą proces oczyszczania. Jest to metoda bardziej selektywna i łagodna niż destylacja, dająca dobre wyniki również i w przypadku związków nietrwałych.

Krystalizacja pozwala nie tylko na oddzielenie zanieczyszczeń, lecz często już nawet przez samo działanie rozpuszczalnika uzyskuje się przemianę substancji bezpostaciowej, żywicowatej w krystaliczną, którą potem jest łatwiej oczyścić. Krystalizacja jest zazwyczaj ostatnim etapem oczyszczania, prowadzi do związków chemicznie jednorodnych, analitycznie czystych. Rozpoczynanie oczyszczania produktów surowych od krystalizacji nie zawsze jest wskazane. Produkty surowe zawierają często różnorodne zanieczyszczenia trudne do usunięcia nawet przez wielokrotną krystalizację, co powoduje większe straty materiału. W takich przypadkach (większe ilości zanieczyszczeń smolistych lub barwnych) najlepsze wyniki daje destylacja w dobrej próżni, jeżeli tylko substancja jest dostatecznie lotna i nie ulega rozkładowi w temperaturze destylacji.

Jeżeli nie można stosować oczyszczania przez destylację, produkty smoliste lub oleiste należy przed krystalizacją odcisnąć na talerzu porcelanowym lub między warstwami bibuły, co pozwoli na usunięcie większej części oleistych zanieczyszczeń.

W przypadku gdy oczyszczany produkt zawiera sole nieorganiczne lub jest substancją trudno rozpuszczalną w różnych rozpuszczalnikach i krystalizuje dopiero po znacznym zagęszczeniu roztworu, lepsze wyniki niż krystalizacja daje ekstrakcja (por. str. 108).

Najlepszą metodą oczyszczania mieszanin substancji o bardzo zbliżonych rozpuszczalnościach jest chromatografia.

W niektórych przypadkach jedyną skuteczną metodą oczyszczania będzie przeprowadzenie w pochodną o innych właściwościach polarnych, np. sól, co powoduje zasadniczą zmianę w rozpuszczalności.

Zasada oczyszczania przez krystalizację polega na wykorzystaniu róż-

nie w rozpuszczalności substancji oczyszczanej i zanieczyszczeń na zimno i na gorąco we właściwie dobranym rozpuszczalniku lub w ich mieszaninie.

W najprostszej postaci proces sprowadza się do następujących zabiegów:

a) rozpuszczenie surowej substancji w odpowiednim rozpuszczalniku w temperaturze jego wrzenia;

b) dokładne oddzielenie roztworu od części nierozpuszczalnych, np. resztek bibuły;

c) pozostawienie roztworu co prowadzi do krystalizacji, tj. wydzielania się kryształów substancji oczyszczanej. Jeśli krystalizacja przebiega optymalnie, substancja wydziela się prawie ilościowo, w postaci jednorodnych kryształów, a zanieczyszczenia pozostają w roztworze, w tzw. ługu macierzystym;

d) oddzielenie wydzielonych kryształów od ługu macierzystego.

Po ukończonej krystalizacji należy sprawdzić czy oczyszczana substancja ma temp. topnienia o ostrych granicach (kryterium czystości) i odpowiadającą danym piśmiennictwa (dla związków już opisanych). W przeciwnym razie krystalizację należy powtórzyć.

Substancja jest czysta i jednorodna, jeżeli temp. topnienia nie zmienia się po następnej krystalizacji. Jeżeli następna krystalizacja nie prowadzi do celu, oczyszczana substancja topi się w dalszym ciągu w szerokich granicach i w temperaturze znacznie niższej od podanej w piśmiennictwie, należy zastosować inną metodę oczyszczania.

Cenną kontrolą postępu oczyszczania oraz dodatkowym kryterium czystości jest ocena jednorodności kryształów oglądanych pod mikroskopem (małe powiększenie). Metoda ta zasługuje na szersze stosowanie, niż ma to dotąd miejsce, w pracowniach studenckich.

Zasada zabiegów wykonywanych w czasie krystalizacji jest następująca.

Zanieczyszczenia, których zazwyczaj bywa niewiele (5—10%), są albo znacznie lepiej rozpuszczalne i po oziębieniu i wydzieleniu się oczyszczanego produktu pozostają w roztworze, lub odwrotnie — są trudniej rozpuszczalne, nie rozpuszczają się wcale albo minimalnie na gorąco i wtedy mogą być oddzielone przez odsączenie od substancji oczyszczanej, która znajdzie się w roztworze. Jeśli nie są to zanieczyszczenia mechaniczne zupełnie nierozpuszczalne, oddzielenie nigdy nie jest ilościowe, ponieważ po oziębieniu część zanieczyszczeń może się wydzielić wraz z substancją. W tym przypadku należy krystalizować z większej ilości rozpuszczalnika, co jednak powoduje większe straty substancji.

Zjawiskiem, które często sprzyja udanej krystalizacji, przy rozdzielaniu związków o bardzo podobnej rozpuszczalności lub gdy zanieczyszczenia są trudniej rozpuszczalne, jest skłonność do tworzenia stanów przesyconych. W tych przypadkach z roztworu nasyconego na gorąco w stosunku do związków *A* i *B*, pozostawionego do bardzo powolnej krystalizacji, można następnie po zaszczepieniu minimalną ilością związku *A* spowodować jego wykrystalizowanie, podczas gdy związek *B* pozostanie całkowicie w roztworze, zwłaszcza gdy znajduje się w znacznie mniejszej ilości. Zbyt szybkie oziębienie mieszaniny powoduje łączne wydzielanie się obu składników.

Wydzielenie kryształów ze stanu przesyconego można przyspieszyć pocieraniem pałeczką ścianek naczynia, może to jednak spowodować równoczesną krystalizację związku *B*, będącego zanieczyszczeniem.

Proces krystalizacji, obserwowanie postaci tworzących się kryształów i związanych z tym zjawisk dostarcza pracującym nieraz wielu przeżyć estetycznych.

Pomyślny wynik krystalizacji, uzyskanie dobrej wydajności, zależy przede wszystkim od trafnego wyboru rozpuszczalnika.

W prawidłowo dobranym rozpuszczalniku różnica rozpuszczalności substancji na zimno i na gorąco powinna być dostatecznie duża, użyty rozpuszczalnik powinien być podłożem sprzyjającym tworzeniu dobrze ukształtowanych kryształów. W odpowiednim rozpuszczalniku zanieczyszczenia nie powinny rozpuszczać się wcale na zimno i na gorąco, lub w przypadku rozpuszczalności na gorąco — nie powinny wydzielać się po oziębieniu roztworu.

Ponadto rozpuszczalnik powinien być związkiem dostatecznie lotnym, aby mógł być oddzielony w możliwie najniższej temperaturze od ługu macierzystego w razie konieczności jego zagęszczenia. Spośród dwóch rozpuszczalników o jednakowych właściwościach wybieramy mniej palny i tańszy.

Poniżej podano tabelę przedstawiającą właściwości najczęściej używanych rozpuszczalników.

Tabela 7

Rozpuszczalniki		Temp. wrzenia °C	Temp. topnienia °C
Kwas octowy lodowaty		118	17
Woda		100	0
Substancje palne	Alkohol	78	
	Benzen	80	5
	Ligroina	60—90	
	Eter naftowy	30—65	
	Eter	35	

Dla związków bardzo trudno rozpuszczalnych w podanych powyżej rozpuszczalnikach używa się ponadto pirydyny, dioksanu, estrów kwasu benzoesowego, kwasu mrówkowego.

W pracowni studenckiej należy unikać krystalizacji z eteru z powodu jego niskiej temperatury wrzenia i dużej palności. Różnica rozpuszczalności w eterze na zimno i na gorąco jest zbyt mała, co powoduje konieczność zalężania roztworów, z których wydzielona substancja nie zawsze jest dostatecznie czysta. W niektórych jednak przypadkach eter jest niezastąpionym, najlepszym rozpuszczalnikiem. Substancję oczyszczoną przez krystalizację z eteru, dobrze jest następnie przekrystalizować z innego, mniej lotnego rozpuszczalnika, z którego wydziela się już często w stanie jednorodnym.

W wyborze rozpuszczalnika do krystalizacji można się w pewnym stopniu kierować starą zasadą: *„similia similibus solventur"*. Substancja tym lepiej rozpuszcza się w danym rozpuszczalniku, im bardziej zbliża się do jego typu budowy. Alkohole wielowartościowe, cukry, kwasy, rozpuszczają się najlepiej w wodzie, chlorowcowe i nitrowe pochodne węglowodorów w benzenie i benzynie itp. Podaną prawidłowość można stosować z wielkim przybliżeniem tylko do związków o stosunkowo prostej budowie. Rozpuszczalność związków o większych cząsteczkach począwszy od C_4 C_5 zawierających grupy funkcyjne (alkohole, kwasy, estry), zbliża się do rozpuszczalności ich macierzystych węglowodorów, tzn. przeważa wpływ węglowodoru nad wpływem grupy funkcyjnej. Więcej szczegółów z tego zakresu podaje Jerzmanowska [5].

Substancje o budowie polarnej, sole, łatwo rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych, w wodzie, znacznie trudniej w alkoholu i acetonie, nie rozpuszczają się wcale w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych, jak benzen, eter, eter naftowy. Na tej podstawie można oddzielić z mieszaniny różnych związków kwasy lub zasady przeprowadzając je w sole, co zmienia zasadniczo stosunki rozpuszczalności. Na tej podstawie oparte jest również oczyszczanie kwasów nierozpuszczalnych w wodzie. Przeprowadzenie kwasu w sól pozwala na oddzielenie w następujący sposób rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie zanieczyszczeń: surowy produkt alkalizuje się roztworem sody. Po rozpuszczeniu utworzonej soli odsącza się nierozpuszczalne zanieczyszczenia, po czym zakwasza i odsącza wydzielony wtedy kwas; zanieczyszczenia pozostają w roztworze.

Tabela 8

Rozpuszczalniki	
Kwas octowy/woda	Aceton/woda
Alkohol/woda	Alkohol/benzen
Benzen/ligroina	Aceton/eter naftowy
Eter/eter naftowy	Pirydyna/woda (lub alkohol)

W przypadku substancji niedostatecznie rozpuszczalnej w żadnym

z najczęściej stosowanych rozpuszczalników, bardzo wskazane jest użycie do krystalizacji kilku rozpuszczalników wzajemnie się ze sobą mieszających. Najczęściej stosowane pary rozpuszczalników podaje tabela 8.

2.1.4.1. WYBÓR WŁAŚCIWEGO ROZPUSZCZALNIKA DO KRYSTALIZACJI

W przypadku związków znanych i opisanych wyboru właściwego rozpuszczalnika dokonuje się na podstawie preparatywnych wskazówek w odnośnym piśmiennictwie. Dla związków nowych lub niedostatecznie opisanych (prace badawcze) rozpuszczalnik dobiera się po wykonaniu orientacyjnej próby krystalizacji z małą ilością substancji, rozpoczynając od próby rozpuszczenia w alkoholu, następnie w wodzie, acetonie, benzenie, eterze naftowym.

W y k o n a n i e p r ó b y: 0,05—0,1 g substancji umieszcza się w suchej małej probówce, wymiarów ok. 11 × 75 mm; następnie z kalibrowanej pipetki dodaje się kroplami rozpuszczalnik, wstrząsając. Rozpuszczalnik jest nieodpowiedni, jeżeli substancja rozpuszcza się na zimno lub po lekkim ogrzaniu w ok. 1 ml rozpuszczalnika (zbyt dobra rozpuszczalność). W przeciwnym razie ogrzewa się próbkę do wrzenia i jeżeli substancja rozpuszcza się całkowicie, chłodzi się i postępuje jak podano poniżej.

W przypadku, gdy substancja rozpuszcza się na gorąco tylko częściowo, należy dodać więcej rozpuszczalnika, w porcjach po około 0,5 ml; o ile po dodaniu około 5 ml rozpuszczalnika substancja nie rozpuszcza się pomimo ogrzewania do wrzenia, należy uznać rozpuszczalnik za nieodpowiedni i wykonać próbę z innym.

Po osiągnięciu całkowitego rozpuszczenia (mogą ewentualnie pozostać zanieczyszczenia mechaniczne) próbkę chłodzi się w zimnej wodzie i pociera ścianki probówki nie obtopioną pałeczką, co ułatwia krystalizację. Rozpuszczalnik jest nieodpowiedni (z powodu zbyt małej różnicy w rozpuszczalności na zimno i na gorąco), jeżeli po pewnym czasie (2—3 godzinach) nie nastąpi krystalizacja. Jeżeli natomiast substancja wykrystalizuje, odsącza się osad za pomocą małego lejka i ocenia, czy uzyskana ilość wynosi co najmniej 50% użytej substancji. Wskazane jest ponadto sprawdzenie pod mikroskopem jednorodności otrzymanych kryształów.

W przypadku niezadowalającego wyniku krystalizacji przy użyciu pierwszego rozpuszczalnika opisaną próbę powtarza się kolejno z innymi rozpuszczalnikami, aż do znalezienia najbardziej korzystnych warunków krystalizacji. Należy za każdym razem zanotować przybliżony stosunek ilości rozpuszczalnika do ilości użytej substancji. Jeżeli nie udaje się znaleźć odpowiedniego rozpuszczalnika o średniej rozpuszczalności, rozpuszczalność jest zbyt mała lub zbyt duża, należy z kolei wykonać próbę krystalizacji z mieszaniny rozpuszczalników: substancję rozpuszcza się najpierw w rozpuszczalniku dobrze ją rozpuszczającym ogrzewając do wrzenia, po czym do gorącego roztworu dodaje kroplami drugi rozpusz-

czalnik, w którym substancja rozpuszcza się bardzo mało, aż do powstania zmętnienia. Jeżeli zmętnienie nie znika podczas ogrzewania w temperaturze wrzenia, usuwa się je przez dodanie kilku kropli pierwszego rozpuszczalnika, po czym pozostawia próbkę do krystalizacji.

Jeżeli nie udaje się znaleźć dobrych warunków krystalizacji z rozpuszczalników pojedynczych, ani z ich mieszanin, dla związków bardzo trudno rozpuszczalnych stosuje się ekstrakcję (p. str. 108). W przypadku gdy oczyszczana substancja wydziela się ze wszystkich rozpuszczalników w formie bezpostaciowej, należy mimo to zastosować krystalizację, za pomocą której uzyskuje się jednak zawsze pewne oczyszczenie, a po następnej krystalizacji pojawia się często już forma krystaliczna.

Z przeprowadzonych prób orientacyjnych wynika, jaki jest najodpowiedniejszy rozpuszczalnik i w jakim w przybliżeniu stosunku następuje rozpuszczenie. Na tej podstawie przelicza się, jaką ilość rozpuszczalnika potrzeba do rozpuszczenia całej ilości substancji. Należy pamiętać, że uzyskana wartość jest jedynie orientacyjna i aby uniknąć użycia nadmiaru rozpuszczalnika, początkowo należy użyć najwyżej $^3/_4$ ilości otrzymanej z przeliczeń na podstawie rozpuszczalności próby orientacyjnej.

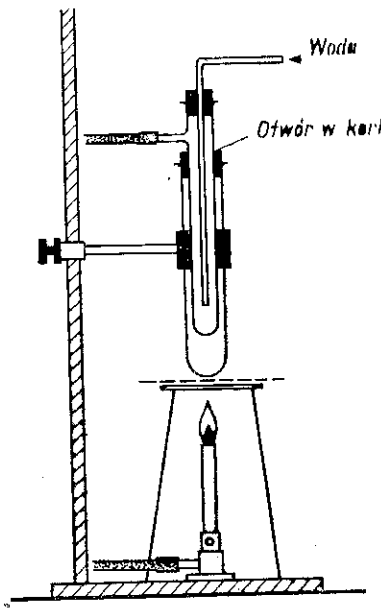
2.1.4.2. WYKONANIE KRYSTALIZACJI

Po oznaczeniu w próbie wstępnej przybliżonej rozpuszczalności, zważoną substancję (małe ilości z dokładnością do 0,01 g) wsypuje się do suchej kolby stożkowej poj. o $^1/_2$ większej od przewidywanej ilości rozpuszczalnika. Do krystalizacji nie należy używać zlewek lub kolb płaskodennych — kolby kuliste są niepraktyczne o ile przewidywane jest ogrzewanie na siatce azebstowej.

Stosując rozpuszczalnik palny należy zaopatrzyć kolbę stożkową w chłodnicę zwrotną odpowiedniej wielkości. Jeśli ilość substancji jest bardzo mała, rzędu 0,5—2,0 g, krystalizację wykonuje się bądź w maleńkich kolbach stożkowych, poj. 5—20 ml, bądź w probówkach, używając jako chłodnicy nasadki chłodzącej (ryc. 88).

Następnie z cylindra miarowego nalewa się rozpuszczalnik w ilości 75%, wyliczonej na podstawie wyników próby wstępnej, wrzuca kamyczek wrzenny i ogrzewa do wrzenia. Jeżeli po kilku minutach ogrzewania nie nastąpi rozpuszczenie, zdejmuje się kolbę z łaźni ogrzewającej i po lekkim ochłodzeniu dodaje dalsze zmierzone ilości rozpuszczalnika, aż do uzyskania całkowitego rozpuszczenia substancji. Przy ogrzewaniu pod chłodnicą zwrotną, rozpuszczalnik dolewa się przez górny wylot chłodnicy. Jeżeli wskutek przerw we wrzeniu (przejściowe ochłodzenie płynu) kamyczek przestaje działać, należy wrzucić świeży (niebezpieczeństwo przegrzania i wyrzucenia roztworu z kolby).

Po rozpuszczeniu substancji notuje się całą ilość użytego rozpuszczalnika. Należy zwrócić uwagę, aby nie przekroczyć potrzebnej ilości rozpuszczalnika. W przypadku gdy krystalizowana substancja zawiera zanieczyszczenia nierozpuszczalne, należy dążyć do rozpuszczenia całego osadu, bez względu na jego postać. Trudno rozpuszczalne zanieczyszczenia, kaolin, bibuła lub inne zanieczyszczenia mechaniczne, mogą sprawiać wrażenie nierozpuszczonej jeszcze substancji. Lepiej pozostawić nieco substancji nierozpuszczonej niż znacznie przekroczyć potrzebną ilość rozpuszczalnika, ponieważ spowoduje to większe straty. Należy także unikać zbyt długiego ogrzewania w temperaturze wrzenia, gdyż wiele związków ulega wtedy rozkładowi.



Ryc. 88. Ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną w skali półmikro.

Wybór sposobu ogrzewania (łaźnia wodna elektryczna lub palnik z siatką azbestową) zależy od temperatury wrzenia i palności rozpuszczalnika. Jeżeli uzyskany roztwór nie jest bezbarwny lub zawiera przesączalną zawiesinę, przed odsączeniem należy dodać do lekko ochłodzonego roztworu niewielką ilość węgla aktywnego (1—2%) proporcjonalnie do ilości użytej substancji. Dodanie węgla do wrzącego roztworu może spowodować wypienienie z naczynia. Potrzebna ilość węgla zależy od ilości zanieczyszczeń. Należy unikać zbędnego nadmiaru, ponieważ węgiel adsorbuje i substancję oczyszczaną, co zwiększa straty.

Węgiel aktywny powoduje nie tylko odbarwienie lub silne rozjaśnienie roztworu (najsilniejsze działanie występuje w roztworze wodnym), lecz usuwa również zanieczyszczenia, np. typu smół, które utrudniają krystalizację, oraz zatrzymuje przesączalne zawiesiny. Roztwory zawierające zanieczyszczenia koloidalne, białko, resztki komórek mikroorganizmów, lepiej klarować dodając ziem odbarwiających, jak okrzemkowej, fullerowskiej itp., przy czym wskazane jest sączenie pod niewielkim zmniejszonym ciśnieniem przez warstwę ziemi umieszczonej w lejku sitowym.

Podczas rozpuszczania może pojawić się na dnie kolby olej nie ubywający przy dodawaniu świeżych porcji rozpuszczalnika — należy wtedy zdekantować roztwór do innej kolby stożkowej. W przypadku gdy ilość nierozpuszczalnych zanieczyszczeń jest dość znaczna, należy je odsączyć przed dodaniem węgla aktywnego, aby umożliwić ich zbadanie.

Po ogrzaniu do wrzenia z węglem przesącza się gorący płyn do czystej i suchej kolby stożkowej przez podgrzany lejek o krótkiej rurce odpływowej. Praktyczne jest umieszczenie lejka przygotowanego do sączenia w szyjce kolby stożkowej od początku procesu krystalizacji. Uzyskuje

się wtedy w czasie rozpuszczania substancji dostateczne podgrzanie lejka parami rozpuszczalnika. Użycie lejka o krótkiej rurce odpływowej zmniejsza niebezpieczeństwo jej zatkania kryształami wydzielającymi się z roztworu w ciągu sączenia; kryształy już wydzielone można wtedy łatwiej usunąć. W lejku umieszcza się sączek karbowany lub zwykły z dobrej, niezbyt gęstej bibuły, po czym zwilża gorącym rozpuszczalnikiem. Sączek nie powinien w żadnym razie wystawać ponad lejek.

Lejek umieszcza się w łapie lub w odpowiednim kółku — nie należy go opierać o wylot kolby, do której sączy się roztwór. Na początku sączenia węgiel może przechodzić przez bibułę do przesączu, należy wtedy pierwszą część przesączu, kilka lub kilkanaście ml, powtórnie przelać na sączek; pory bibuły zostają stopniowo uszczelnione i jedno- lub dwukrotne powtórzenie tej czynności wystarcza do uzyskania klarownego przesączu.

Niektóre zanieczyszczenia pomimo użycia węgla pozostają uparcie w postaci przesączalnej zawiesiny. Dodanie glinki, lekkiego kaolinu, ziemi okrzemkowej lub innych podobnych substancji klarujących, zazwyczaj pozwala je usunąć.

Bardzo wiele substancji ma duże skłonności do krystalizacji i wydziela się już przy najmniejszym ochłodzeniu w czasie sączenia roztworu (skłonność tę można już zauważyć w próbach wstępnych). W takich przypadkach należy sączyć przez lejek ogrzewany w odpowiednim płaszczu ogrzewającym (p. ryc. 7).

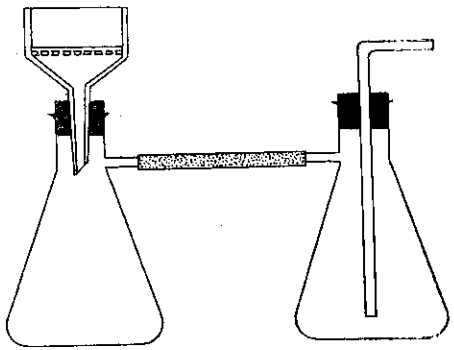
Przy użyciu do krystalizacji palnego rozpuszczalnika, np. alkoholu, po ogrzaniu do wrzenia wody w płaszczu ogrzewającym, należy zgasić na czas sączenia palnik ogrzewający lejek i wszystkie palniki znajdujące się w otoczeniu. Sączony roztwór, znajdujący się w kolbie stożkowej, należy podgrzewać w pewnym oddaleniu lub na uprzednio podgrzanej łaźni wodnej.

Po ukończeniu sączenia popłukuje się kolbę i lejek niewielką ilością rozpuszczalnika. Jeżeli mimo zastosowania środków ostrożności pewna ilość substancji wykrystalizuje w lejku, należy ją zebrać łopatką lub wyjąć cały sączek, przenieść do kolby, w której była rozpuszczona substancja, ponownie rozpuścić w możliwie najmniejszej ilości rozpuszczalnika, przesączyć i przesącz dołączyć do podstawowego roztworu.

Otrzymany klarowny roztwór odstawia się z kolei do nie zakłóconej, powolnej krystalizacji. Jeśli już podczas sączenia w przesączu pojawią się kryształy, należy powtórnie ogrzać cały roztwór do wrzenia, do rozpuszczenia wydzielonego osadu. W wylocie kolby można umieścić lejek z sączkiem używanym do odsączenia zanieczyszczeń, pary rozpuszczalnika ogrzewając lejek rozpuszczają i spłukują wydzieloną na ściankach lejka substancję.

Powolną krystalizację, wynikiem której są lepiej wykształcone kryształy o mniejszej łącznej powierzchni, uzyskuje się zabezpieczając kolbę od utraty ciepła przez owinięcie dość grubą, najlepiej flanelową ścierecz-ką lub przez pozostawienie na ciepłej łaźni wodnej. Wskutek gwałtownego chłodzenia łączna powierzchnia kryształów będzie większa, co sprzyja większej adsorpcji zanieczyszczeń.

Po kilku godzinach stania w chłodnym miejscu (najlepiej pozostawić roztwór przez noc), gdy nie obserwuje się już zwiększania ilości wydzielanego osadu, oddziela się go od ługu macierzystego przez odsączenie na lejku sitowym, stosując lekkie ssanie (50—100 mm Hg) za pomocą pompy wodnej. Dno lejka pokrywa się krążkiem bibuły, którego średnica powinna być nieco mniejsza od średnicy dna, tak by zakryła dokładnie otworki, bibuła nie powinna wystawać na boki lejka. Jeżeli bibuła jest bardzo cienka, należy użyć 2 jej krążki. Lejek sitowy łączy się za pomocą korka gumowego z kolbą ssawkową, której pojemność powinna być o około $^1/_3$ większa niż objętość sączonego roztworu.



Ryc. 89. Sączenie na lejku sitowym.

Kolbę tę łączy się z pompą wodną przez kolbę bezpieczeństwa (ryc. 89), której użycie jest konieczne, ponieważ często zmieniające się ciśnienie wody stwarza możliwość wlewania wody z pompy do przesączu.

Należy sączyć przy niezbyt dużej próżni, ponieważ bardzo mocne ssanie wbija osad w pory bibuły, co w rezultacie utrudnia sączenie. Szybkiego sączenia należy unikać, zwłaszcza jeśli osad jest bardzo drobnoziarnisty i kłopotliwy.

Lejek sitowy powinien być tak dobrany, aby osad wypełniał $^1/_2$ lub $^1/_3$ objętości.

Lejki sitowe są wyrabiane z porcelany, a także ze szkła „Jena"; wygodniejsze są lejki szklane, gdyż przezroczystość umożliwia kontrolowanie ich czystości.

W praktyce studenckiej nie jest wskazane używanie lejków Schotta z uwagi na ich kruchość i dość wysoką cenę, ponadto lejki te trudniej oczyścić. Nie należy ich używać do osadów zawierających węgiel i inne trudno rozpuszczalne substancje, np. siarczan baru, osady te bowiem bardzo trudno usunąć z porowatego dna lejka.

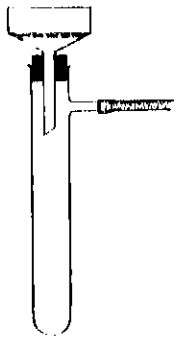
Lejki Schotta są szczególnie przydatne do odsączania osadów związków wydzielanych ze środowiska stęż. kwasów mineralnych lub silnych alkaliów.

Oczyszczanie lejków Schotta z osadów trudno rozpuszczalnych w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych najpraktyczniej wskazane jest wykonać w sposób następujący: lejek umieszcza się w zlewce o nieco większej średnicy, rurką odpływową do góry, wlewa do zlewki mieszaninę chromową, a górny wylot rurki lejka łączy za pomocą grubościennej rurki gumowej z pompą wodną, po czym włącza pompę bardzo ostrożnie. Gdy poziom mieszaniny chromowej w lejku sięgnie do rurki odpły-

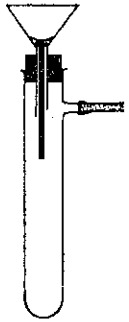
wowej podnosząc się ponad porowate dno lejka, wyłącza się pompę i w razie potrzeby dolewa tyle mieszaniny chromowej, aby poziom płynu na zewnątrz i wewnątrz lejka był prawie równy. Zlewkę umieszcza się na wrzącej łaźni wodnej i ogrzewa przez kilka godzin. Zależnie od rodzaju zanieczyszczeń zamiast mieszaniny chromowej można użyć mieszaniny nitrującej. Podany czas zazwyczaj wystarcza do rozpuszczenia wszelkich osadów, po czym lejek wyjmuje się ze zlewki i starannie wymywa wodą.

W przypadkach zanieczyszczeń związkami rozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych wystarczy kilkakrotne, bezpośrednie przemycie lejka alkoholem, acetonem, benzenem itp.

Do odsączania osadów przy pracy w skali półmikro, np. przy krystalizacji 0,1—0,2 g substancji z kilku mililitrów rozpuszczalnika, wygodny jest następujący prosty zestaw: małą probówkę ssawkową, poj. 10—20 ml łączy się za pomocą korka gumowego z lejkiem sitowym lub Schotta, średnicy 2—2,5 cm (ryc. 90), lub z tzw. grzybkiem, który każdy student może łatwo przygotować z małego lejka, średnicy 2—4 cm i kawałka pałeczki szklanej, rozpłaszczonej na jednym końcu (ryc. 91).



Ryc. 90. Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem w skali półmikro.



Ryc. 91. Lejek z zatyczką szklaną.

Na dnie „grzybka" umieszcza się mały krążek bibuły, którego średnica powinna być cokolwiek większa, brzegi mogą minimalnie podwijać się do góry.

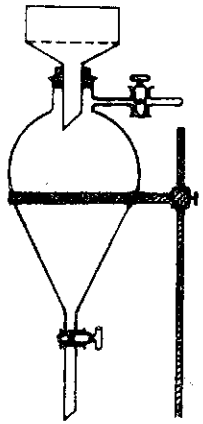
Przed rozpoczęciem sączenia zwilża się bibułę tym samym rozpuszczalnikiem, który użyto do krystalizacji i włącza słaby bieg pompy. Początkowo dekantuje się większą część roztworu, a następnie za pomocą reszty płynu przenosi osad na sączek. Do wypłukania resztek osadu z kolby służy przesącz. Po dokładnym odessaniu przesączu z jednoczesnym ubijaniem osadu korkiem szklanym lub pałeczką, zależnie od jego ilości, przemywa się osad 2—3 razy, możliwie najmniejszą ilością dobrze oziębionego rozpuszczalnika w sposób następujący: po wyłączeniu ssania (odłączenie pompy)* nalewa się tyle rozpuszczalnika, aby pokrył osad,

* Uwaga: Pompę można wyłączyć (zamykanie kranu wodnego) dopiero po wyrównaniu ciśnień przez wpuszczenie powietrza.

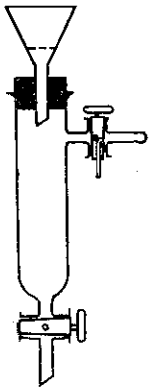
a przynajmniej dobrze go zwilżył, następnie miesza ostrożnie łopatką, tak, aby nie poruszyć sączka i szybko odsącza płyn włączając pompę. Wszystkie czynności należy wykonywać bardzo szybko, gdyż inaczej powstają duże straty wskutek rozpuszczania się substancji.

Jeżeli krystalizowana substancja stosunkowo dobrze rozpuszcza się w danym rozpuszczalniku i jest jej niewiele (skala półmikro), należy przemywać bardzo szybko bez wyłączenia pompy silnie ochłodzonym rozpuszczalnikiem lub należy użyć rozpuszczalnika rozcieńczonego drugim, w którym substancja mało się rozpuszcza. W ostatnim przypadku należy pamiętać, że zbyt duży dodatek drugiego rozpuszczalnika może spowodować wytrącanie się zanieczyszczeń z ługu macierzystego. Przy krystalizacji z mieszaniny rozpuszczalników, do przemywania osadu używa się tej samej mieszaniny.

Do sączenia osadów z dużych objętości płynów (duże ilości przesączu) praktyczne są urządzenia podane na ryc. 92 i 93.



Ryc. 92. Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem dużych objętości roztworu.



Ryc. 93. Sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem dużych objętości roztworu.

Przesącz należy starannie zachować, ponieważ może być potrzebny do otrzymania drugiej frakcji (drugiego rzutu) kryształów, jeżeli wydajność pierwszej frakcji osadu wydzielonego po oziębieniu roztworu okaże się za niska.

Druga frakcja krystalizowanej substancji, otrzymywana po oddestylowaniu ok. $^1/_3$—$^1/_2$ obj. użytego rozpuszczalnika jest z reguły znacznie mniej czysta i wymaga dodatkowej krystalizacji. Rozpuszczalniki wrzące powyżej 60° należy oddestylowywać pod zmniejszonym ciśnieniem.

Tylko wtedy gdy rozpuszczalnikiem jest woda, a substancja związkiem bardzo trwałym, np. sole kwasów organicznych, odparowuje się przesącz do potrzebnej objętości w naczyniu otwartym, w parowniku na łaźni wod-

nej. Odparowywanie przesączu z parownicy umieszczonej na siatce azbestowej, ogrzewanej płomieniem palnika jest objawem złej techniki pracy i prowadzi zawsze do rozkładu znacznej części substancji.

Starannie dobrany rodzaj i ilość rozpuszczalnika do krystalizacji pozwala zazwyczaj uniknąć wyodrębniania substancji z przesączu. Pozostające w roztworze 20—30% substancji zalicza się do koniecznych strat pierwszej krystalizacji, straty po następnych krystalizacjach (oczyszczanie do celów analitycznych) są już znacznie mniejsze.

W niektórych stosunkowo rzadkich przypadkach, dobranie właściwej ilości rozpuszczalnika do krystalizacji nie jest sprawą łatwą. Ilość ta często bywa przekraczana, zwłaszcza przez początkujących pracowników naukowych i studentów podczas ćwiczeń. Ponadto, nawet w optymalnych warunkach krystalizacji, nie zawsze można uniknąć większych strat niektórych związków dość dobrze rozpuszczających się w rozpuszczalniku na zimno.

W tych wszystkich przypadkach, po oddzieleniu pierwszej frakcji najczystszych kryształów konieczne jest stężenie, tj. odparowanie przesączu celem wydobycia przynajmniej części pozostającej tam substancji.

2.1.4.3. TRUDNOŚCI SPOTYKANE PODCZAS KRYSTALIZACJI

Po oziębieniu roztworu krystalizowanej substancji związki niskotopliwe wydzielają się często w postaci oleju krzepnącego po pewnym czasie. Jest to zjawisko niepożądane — otrzymywany w tych warunkach produkt nie jest zazwyczaj czysty, ponieważ adsorbuje zanieczyszczenia z ługu macierzystego. Przyczyną wydzielania się substancji w stanie olejnym jest obniżenie punktu topnienia przez zanieczyszczenia oraz ograniczona wzajemna rozpuszczalność rozpuszczalnika i oleju w fazie ciekłej.

Wydzielaniu oleju można zapobiec przez rozcieńczanie roztworu, co wywołuje jednak większe straty podczas krystalizacji. Ponowne ogrzanie do rozpuszczenia się oleju, następnie szybkie chłodzenie i mieszanie oraz niekiedy zaszczepienie minimalną ilością krystalizowanej substancji powodują rozdrabnianie wydzielającego się oleju i szybszą krystalizację, skąd znaczne zmniejszenie adsorbowania ługu macierzystego.

Wiele substancji ma skłonność do tworzenia roztworów przesyconych, które bardzo trudno doprowadzić do wydzielenia kryształów. Przyczyną są tu często syropowate lub smoliste zanieczyszczenia.

Często skuteczne są następujące zabiegi:

1. Energiczne pocieranie ścianek naczynia nie obtopioną pałeczką, co wytwarza chropowatą powierzchnię, lub wrzucenie minimalnych odłamków szkła, które dostarczają zarodków potrzebnych do krystalizacji.

2. Zaszczepienie roztworu minimalną ilością kryształów substancji krystalizowanej lub w przypadku jej braku — produktem surowym względnie kryształami uzyskanymi po wykrystalizowaniu małej próbki z roz-

tworu: 1—2 ml roztworu krystalizowanego związku umieszcza się w probówce lub małej kolbce stożkowej oziębionej w wodzie z lodem i pociera energicznie pałeczką suchą lub zwilżoną kolejno różnymi lotnymi rozpuszczalnikami, jak alkohol, eter, aceton. Metoda ta jest szczególnie skuteczna dla substancji oleistych, mało skłonnych do przejścia w stan krystaliczny. Wytworzone kryształy dodaje się do całego roztworu krystalizowanej substancji.

3. Silne chłodzenie w mieszaninie oziębiającej nawet do temp. — 80° (stały CO_2 w acetonie). Wskutek zwolnionego w niskich temperaturach kinetycznego ruchu cząsteczek zwiększa się bardzo lepkość roztworu, co nie sprzyja krystalizacji, nie należy zatem chłodzić w sposób ciągły, lecz z przerwami, a zwłaszcza zaprzestać chłodzenia z chwilą pojawienia się pierwszych kryształów substancji.

Jeżeli wszystkie wymienione zabiegi nie okażą się skuteczne, należy pozostawić nasycony roztwór substancji w chłodni w temp. od 0 do 5° na czas dłuższy.

Oczyszczanie związków organicznych wymaga dużo cierpliwości. Przedwczesny osąd, że substancja nie daje się oczyścić przez krystalizację, często jest błędny, szczególnie w toku prac badawczych spotyka się substancje, które krystalizują dopiero po upływie kilku miesięcy.

Surowe produkty otrzymywane podczas syntezy wydzielają się niejednokrotnie w postaci zanieczyszczonej, oleistej o obniżonej temperaturze topnienia, mimo że w stanie czystym są związkami stałymi. Podobnie przy wyodrębnianiu surowego produktu przez ekstrakcję, pozostałość po usunięciu rozpuszczalnika jest często olejem. Przed przystąpieniem do dalszego oczyszczania należy podjąć próbę doprowadzenia substancji do zakrystalizowania — przy braku kryształów zarodkowych stosuje się poniżej podany sposób postępowania.

Do małej próbki substancji, umieszczonej np. na szkiełku zegarkowym, dodaje się kolejno po kilka kropli rozpuszczalnika, w którym substancja rozpuszcza się słabo — zazwyczaj najlepsze wyniki daje eter.

Następnie oleistą substancję rozciera się pałeczką starannie i ciepło wie, większe próbki rozciera się w moździerzu — krystalizacja rozpoczyna się niekiedy dopiero po godzinie. Dobre wyniki daje czasami pozostawienie oleistego produktu na dłuższy czas w eksykatorze nad środkiem suszącym.

Można również próbować bezpośredniej krystalizacji oleistego produktu przez rozpuszczenie w odpowiednim rozpuszczalniku i następne ogrzanie z węglem aktywnym. Węgiel adsorbuje zanieczyszczenia o charakterze koloidów ochronnych, zabieg ten może w następstwie bardzo ułatwić krystalizację. Należy go jednak wykonać tylko z małą próbką substancji. Dopiero po uzyskaniu dodatniego wyniku próby powtarza się bezpośrednią krystalizację z całą ilością oleistego surowego produktu.

Kryształy uzyskane w małej próbce, dodane jako **kryształy** zarodkowe, umożliwiają zazwyczaj skrystalizowanie całej masy produktu.

W przypadku gdy podane sposoby zawiodą, należy podjąć próbę oczyszczania przez destylację w wysokiej próżni (p. str. 57), jeżeli substancja okaże się dostatecznie lotna — wskazówki orientacyjne daje ogrzewanie małej próbki w probówce pod zwykłym ciśnieniem. Jeżeli substancja ma słabą skłonność do destylacji, nawet z rozkładem, zastosowanie wysokiej próżni daje zazwyczaj dobre wyniki.

Bardzo wskazane jest wykonanie próbnej destylacji małej ilości substancji z rurki kulkowej w wysokiej próżni. Uzyskany destylat zazwyczaj krzepnie samorzutnie lub też daje się zestalić i oczyścić przez krystalizację jednym z poprzednio opisanych sposobów.

W przypadkach gdy oczyszczanie surowego oleistego produktu zarówno przez krystalizację jak i destylację w wysokiej próżni nie daje wyniku, wskazane jest przeprowadzenie w odpowiednią stałą pochodną, np. w ester, amid, acetal, połączenie wodorosiarczynowe, pochodną acetylową. Po oczyszczeniu stałej pochodnej i następnej hydrolizie otrzymuje się zazwyczaj substancję wyjściową w stanie czystym, krystalicznym [5].

2.1.4.4. SUSZENIE OSADÓW

Po dokładnym usunięciu rozpuszczalnika przemywającego osad — jeżeli nie jest higroskopijny — może być suszony na powietrzu. Osadu z lejka sitowego lub grzybka nie należy wyjmować bezpośrednio po odsączeniu, lecz dopiero po kilku godzinach (8—10 godz.). Lejek umieszcza się w łapie lub na kółku, a osad lekko porusza łopatką, aby ułatwić dostęp powietrza. Suchy lub znacznie podsuszony osad przenosi się ostrożnie na kawałek bibuły ułożony na większym kawałku papieru. Osad suchy odpada prawie ilościowo od sączka, co pozwala uniknąć strat oraz konieczności skrobania po bibule, co powoduje zanieczyszczenie osadu. W przypadkach koniecznego pośpiechu zdejmuje się mokry osad z lejka sitowego wraz z sączkiem, możliwie ostrożnie podważając łopatką, aby nie uszkodzić bibuły, jeżeli osadu jest dużo, zdejmuje się najpierw jego większą część, a potem resztę z sączkiem. Małych ilości wilgotnego osadu (poniżej 1 g) nie należy zdejmować z sączka, ponieważ straty są wtedy proporcjonalnie większe.

Osad suszy się do stałej wagi na powietrzu lub, co jest bardziej skuteczne, w eksykatorze próżniowym.

Suszenie w eksykatorze nie jest wskazane, gdy substancja krystalizuje z wodą i nie traci jej całkowicie podczas suszenia pod zmniejszonym ciśnieniem.

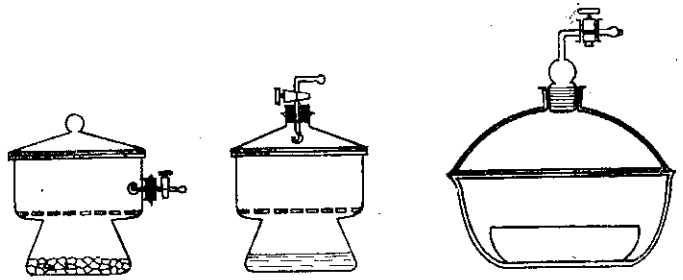
Osady higroskopijne należy suszyć w eksykatorze próżniowym od chwili zakończenia przemywania. Najlepiej jest włożyć osad do eksykatora wraz z lejkiem, jeżeli tylko pozwalają na to jego rozmiary.

W przypadku osadów **klejkich**, zawierających substancje smoliste, należy je zdjąć z lejka i odebrać na talerzu glinianym (niepolewanym) przyciskając mocno łopatką lub korkiem szklanym. Po pewnym czasie przenosi się osad na świeżą powierzchnię i wreszcie kończy suszeniem w eksykatorze.

Osad suszy się zawsze do stałej wagi oznaczając ją z dokładnością do 0,1 g, w skali półmikro do 0,01 g.

Związki trwałe, wysokotopliwe, mogą być suszone w suszarce elektrycznej zaopatrzonej w regulację, w temperaturze 100—105°.

Najczęściej stosuje się suszenie w eksykatorach próżniowych, których różne typy przedstawia ryc. 94.



Ryc. 94. Eksykatory.

Do eksykatora nalewa się do około 1/3 objętości części dolnej stężonego kwasu siarkowego — na porcelanowej płytce perforowanej umieszcza się miseczkę szklaną lub małą parowniczkę z kawałkami lub granulkami wodorotlenku potasowego. W ten sposób zapewnia się obojętną atmosferę w eksykatorze, a tego rodzaju napełnienie pozwala suszyć substancje i odparowywać roztwory wydzielające zarówno kwaśne, jak i alkaliczne pary.

Dobre wyniki daje suszenie nad żelem krzemowym (zamiast kwasu siarkowego). Zmiana barwy żelu z niebieskiej na różową po uwodnieniu pozwala na kontrolę jego aktywności. Suszenie nad bezw. granulowanym chlorkiem wapniowym jest mało skuteczne. W celu dosuszania osadów, które trudno oddają resztki wody, wstawia się do eksykatora parownicę z pięciotlenkiem fosforu.

Przy suszeniu substancji krystalizowanych z benzenu, toluenu lub chloroformu, dobrze jest wstawić do eksykatora parownicę z cienkimi strużkami parafiny.

Substancję suszoną umieszcza się z lejkiem na płytce perforowanej lub po jej przesypaniu, w tzw. krystalizatorze, parownicy szklanej lub porcelanowej o rozmiarach proporcjonalnych do ilości osadu.

Po połączeniu kranu eksykatora za pomocą grubościennej rurki gumowej z przewodem prowadzącym do pompy wodnej (por. str. 72) włącza się bieg pompy kontrolując jej działanie za pomocą manometru, a na-

stępnie otwiera kurek eksykatora. Z eksykatora usuwa się powietrze* do chwili osiągnięcia w całej aparaturze ciśnienia, jakie daje działanie pompy (10—12 mm Hg). Małe nieszczelności mogą spowodować wzrost ciśnienia o 1—2 mm Hg, większe różnice wskazują, że eksykator jest nieszczelny i należy zbadać i usunąć przyczyny tej nieszczelności. Najczęstszą przyczyną nieszczelności jest nierównomierne pokrycie smarem przede wszystkim powierzchni szlifowanych, nieszczelny korek gumowy, nieszczelny kran; w tym ostatnim przypadku należy wymienić najpierw korek na świeży, a jeżeli to nie usunie nieszczelności — należy wymienić kran. Jeśli po dokładnym nasmarowaniu szlifów w dalszym ciągu nie uzyskuje się szczelności, eksykator nie nadaje się do użytku, najprawdopodobniej wskutek niedokładnego dopasowania szlifów części dolnej i pokrywy (błąd fabryczny).

W pracach badawczych, gdy konieczne jest szybkie usuwanie wody czy innych rozpuszczalników, stosuje się próżnię 2—4 mm Hg za pomocą pompy olejowej.

W praktyce studenckiej wygodniejsze są w użyciu eksykatory, w których kran boczny lub górny łączy się z tubusem za pomocą korka gumowego, a nie połączenia szlifowego. Są znacznie tańsze i nie wymagają tak uważnego obchodzenia się. Części szlifowane, zarówno dolnej części, jak i pokrywy eksykatora, powinny być zawsze czyste i dobrze smarowane wazeliną.

Przed użyciem nowego eksykatora należy skontrolować jego szczelność, tj. czy utrzymuje zmniejszone ciśnienie przynajmniej przez 24 godziny. Pierwszą próbę usuwania powietrza należy wykonać po okryciu eksykatora gęstą siatką lub kocem. Po osiągnięciu zmniejszonego ciśnienia, jakie daje działanie pompy zamyka się kran eksykatora, odłącza pompę i pozostawia na 24 godz.; następnie łączy się ponownie rurkę kranu eksykatora z pompą wytwarzając zmniejszone ciśnienie w całym przewodzie przy zamkniętym kranie eksykatora, po czym odcina połączenie z pompą, otwiera kran prowadzący do manometru i otwiera ostrożnie kran eksykatora. Jeżeli manometr wykaże niewielki wzrost ciśnienia, kilka mm Hg, eksykator można uznać za szczelny.

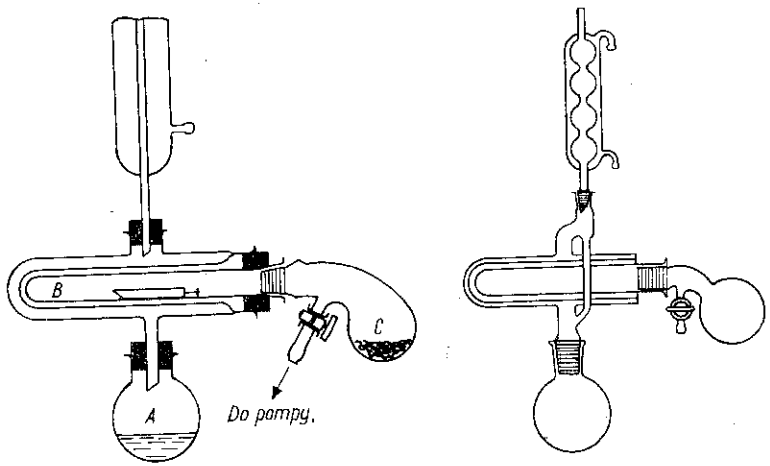
Oczyszczanie eksykatorów. Wypełnienie eksykatora powinno być zmienione, gdy kwas siarkowy wskutek uwodnienia, rozpuszczenia w nim części smolistych lub lotnych rozpuszczalników (sczernienie, zapach) przestaje spełniać swoje zadanie.

Uwodnienie kwasu można skontrolować przez uprzednie rozpuszczenie w nim siarczanu barowego (9 g $BaSO_4$ w 500 ml stężonego H_2SO_4). Osad siarczanu barowego zaczyna wytrącać się, gdy kwas siarkowy jest już uwodniony. Kwas siarkowy pochłania wodę do 30% swej wagi.

* W czasie ewakuowania eksykatora połączonego z działającą pompą nie należy w żadnym przypadku pozostawić eksykatora bez opieki, nawet gdy stosuje się kolbę bezpieczeństwa. Wskutek większego spadku ciśnienia wody, kolba bezpieczeństwa może ulec przepełnieniu, a w związku z tym nastąpi przelewanie się wody do stężonego kwasu siarkowego w eksykatorze. Silne rozgrzanie może spowodować pęknięcie eksykatora, a rozpryskanie szkła i kwasu dotkliwe pokaleczenie i poparzenie osoby wchodzącej w tej właśnie chwili do laboratorium.

Zużyty kwas z eksykatora wylewa się ostrożnie do zlewu cienkim strumieniem z jednoczesnym silnym dopływem strumienia wody. Eksykator płucze się wodą (pierwsza porcja powinna być duża i szybko wlana, aby uniknąć silnego rozgrzania w zetknięciu z resztkami kwasu w eksykatorze), następnie wyciera starannie do sucha bibułą lub miękką ściereczką. Części szlifowane zmywa się benzenem lub benzyną w celu dokładnego usunięcia resztek smaru, a następnie pokrywa równomierną warstwą specjalnego smaru do kranów próżniowych lub wazeliną. Powierzchnię wodorotlenku potasowego należy również odnawiać przez zmycie wodą i uzupełnienie świeżymi granulkami.

Substancje do analizy, a zwłaszcza takie, które w temperaturze pokojowej uparcie zatrzymują resztki wody lub innych rozpuszczalników, suszy się w tzw. pistolecie suszącym (ryc. 95). Niektóre substancje tracą np. alkohol krystalizacyjny dopiero przy ogrzewaniu w temp. 120° pod zmniejszonym ciśnieniem.



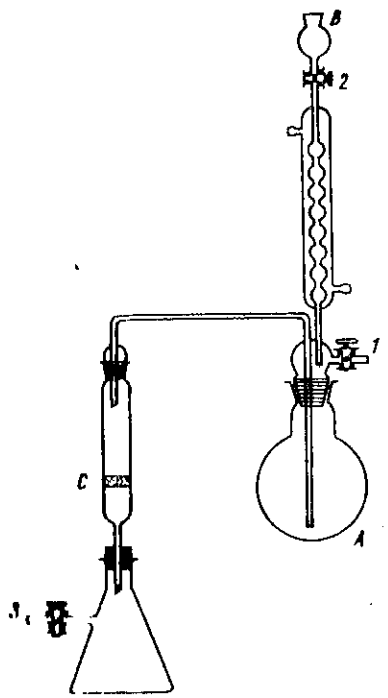
Ryc. 95. Aparaty do suszenia pod zmniejszonym ciśnieniem („pistolety").

Do kolby *A* wlewa się niskowrzący rozpuszczalnik, dobrany zależnie od pożądanej temperatury suszenia, najczęściej chloroform (temp. wrzenia 56°) lub benzen (temp. wrzenia 80°). Suszenie należy prowadzić zawsze poniżej temperatury topnienia substancji.

Pary rozpuszczalnika podgrzanego do wrzenia tworzą tu płaszcz ogrzewający o stałej temperaturze. W naczyniu C umieszcza się pięciotlenek fosforu (P_2O_5), a w przestrzeni *B* łódeczkę z substancją do suszenia. Część *C* z *B* są połączone na szlif. Kran kolby *C* łączy się z pompą próżniową, wodną lub olejową, działającą przez cały czas suszenia (½—1 godz.). Po kontroli ubytku wagi suszonej substancji suszy się w dalszym ciągu aż do osiągnięcia stałej wagi.

2.1.4.5. KRYSTALIZACJA W ATMOSFERZE OBOJĘTNEGO GAZU

Istnieją substancje bardzo wrażliwe na czynniki atmosferyczne, bardzo łatwo utleniające się, np. pirogalol, które rozkładają się w czasie krystalizacji w zwykłych warunkach; krystalizuje się wtedy w atmosferze gazu obojętnego (dwutlenek węgla, azot, wodór). Praktyczne jest użycie zestawu podanego na rycinie 96.



Ryc. 96. Krystalizacja w atmosferze obojętnego gazu.

Części szlifowane zestawu mogą być zastąpione korkami gumowymi. Substancję umieszcza się w przestrzeni *A*, zamyka kurek *1* i *2*, a kurek *3* łączy z pompą próżniową. Następnie zamyka się kurek *3* i bardzo powoli (przez kurek *1*) napełnia aparat obojętnym gazem, aż do osiągnięcia ciśnienia atmosfery. Czynność tę powtarza się kilka razy. Następnie przez wkraplacz *B* i chłodnicę wprowadza się porcjami rozpuszczalnik, rozpuszczalnik ogrzewa się do wrzenia, dodając go w miarę potrzeby aż do rozpuszczenia się substancji przy jednoczesnym przepłukiwaniu całego zestawu obojętnym gazem (otwarte kurki *1* i *3*). Z kolei chłodzi się, a po uzyskaniu krystalizacji odciąga ług macierzysty do naczynia *C* przez pochylenie aparatury i zastosowanie ssania przez kurek *3*, z jednoczesnym przepływem przez kurek *1* strumienia gazu. Kryształy pozostające w kolbie można w razie potrzeby oczyścić przez powtórną krystalizację.

Dla całkowitego oddzielenia kryształów od ługu macierzystego miesza się energicznie celem wytworzenia zawiesiny, którą z kolei wciąga się na płytkę *C*, stosując, jak poprzednio, ssanie przez kurek *3* w strumieniu gazu obojętnego przez kurek *1*.

2.1.5. EKSTRAKCJA ROZPUSZCZALNIKAMI

Jedną z częściej stosowanych metod wyodrębniania produktu reakcji, utworzonego w wyniku syntezy, jest ekstrakcja. Metoda pozwala na oddzielenie właściwego produktu syntezy od nieprzereagowanych substratów oraz produktów ubocznych i wtórnych, podobnie jak destylacja z parą wodną, destylacja frakcjonowana czy krystalizacja. Ekstrakcję stosuje się często jako uzupełnienie destylacji z parą wodną celem wydobycia tej części substancji, która rozpuszcza się w destylacie wodnym. Ekstrakcję stosuje się we wszystkich przypadkach oddzielania niewielkich ilości płynów oleistych od roztworów wodnych.

Bezpośrednie oddzielanie takich dwóch warstw powoduje znaczne straty warstwy oleistej pozostającej na ściankach rozdzielacza. Substancję rozpuszczoną lub zawieszoną w roztworze ekstrahuje się rozpuszczalnikiem nie mieszającym się z roztworem, ale dobrze rozpuszczającym ekstrahowaną substancję.

Ekstrakcja jest również metodą rozdzielania mieszanin związków organicznych różniących się rozpuszczalnością w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, co najczęściej wynika z różnicy w charakterze polarnym rozdzielanych związków.

Ekstrakcję stosuje się również jako metodę oczyszczania substancji stałych w celu oddzielenia związków organicznych od zanieczyszczających je soli nieorganicznych lub w tych wszystkich przypadkach oczyszczania, w których krystalizacja zawodzi z powodu zbyt małej różnicy w rozpuszczalności na zimno i na gorąco.

2.1.5.1. EKSTRAKCJA Z PŁYNÓW

W preparatyce organicznej stosuje się najczęściej ekstrakcję roztworów wodnych eterem. Eter jest dobrym rozpuszczalnikiem związków organicznych, ma niską temperaturę wrzenia, można go zatem łatwo oddzielić, bez konieczności stosowania wyższej temperatury, w której mógłby zachodzić rozkład ekstrahowanej substancji. Wielką natomiast wadą eteru jest jego palność.

Podczas ekstrakcji eterem wszystkie znajdujące się w pobliżu palniki powinny być zgaszone. Eter należy oddestylowywać z łaźni wodnej ogrzewanej elektrycznie. W razie braku takiej łaźni elektrycznej, przy stosunkowo niewielkich ilościach eteru (poniżej 500 ml), można wykonać destylację z łaźni powietrznej, ogrzewanej elektrycznie. Należy jednak stosować środki ostrożności podane na str. 31, pracować w skupieniu, mieć w pogotowiu środki przeciwpożarowe, jak piasek, gaśnice, zapewnioną pomoc otoczenia. W zasadzie laboratorium powinno posiadać oddzielny pokój do prac z eterem, zaopatrzonym we wszystkie środki przeciwpożarowe.

Z innych rozpuszczalników organicznych stosuje się do ekstrakcji często benzen, rzadziej chloroform, czterochlorek węgla, eter naftowy, eter dwuizopropylowy. Eter dwuizopropylowy jest bardzo cennym, lecz dość trudno dostępnym rozpuszczalnikiem.

Wybór rozpuszczalnika zależy od rozpuszczalności ekstrahowanej substancji, a ponadto należy wybierać rozpuszczalniki, które możliwie łatwo dają się następnie usunąć przez destylację.

W przypadkach związków wrażliwych, nietrwałych, nawet tak niskowrzące rozpuszczalniki jak eter należy oddestylowywać pod zmniejszo-

nym ciśnieniem, ponieważ pozwala to obniżyć temperaturę destylacji poniżej pokojowej.

Proste rozważanie prowadzi do wniosku, że kilkakrotna ekstrakcja rozcieńczonych roztworów mniejszymi ilościami rozpuszczalnika jest efektywniejsza niż jednorazowe użycie łącznej ilości rozpuszczalnika.

Ilość substancji przechodząca w wyniku ekstrakcji z jednego rozpuszczalnika do drugiego, np. z wody do eteru, zależy od tzw. **współczynnika podziału.**

Substancja w toku ekstrakcji dzieli się między dwa niemieszające się ze sobą lub minimalnie w sobie rozpuszczalne rozpuszczalniki zgodnie z prawem Berthelota, to znaczy w stosunku stałym, w stałej temperaturze niezależnie od użytych objętości rozpuszczalników i ilości substancji:

$$\frac{C_A}{C_B} = K$$

K współczynnik podziału (jest wartością stałą w stałej temperaturze),
C_A stężenie substancji w warstwie rozpuszczalnika A,
C_B stężenie substancji w warstwie rozpuszczalnika B.

Współczynnik K tylko w przybliżeniu jest stosunkiem rozpuszczalności w rozpuszczalnikach A i B i dlatego nie może być wyliczony z rozpuszczalności, lecz powinien być oznaczony doświadczalnie.

Np. w pewnej objętości wodnego roztworu V_w jest rozpuszczone s gramów substancji. Roztwór ten ekstrahuje się eterem w porcjach po V_e mililitrów.

Po przeprowadzeniu pierwszej ekstrakcji w warstwie wodnej pozostanie s_1 gramów substancji, w eterze znajdzie się reszta, czyli $s - s_1$ gramów substancji.

Jeśli do wzoru podstawowego (1)

$$\frac{C_w}{C_e} = K \tag{1}$$

wprowadzi się odpowiednie wartości C_w i C_e:

$$C_w = \frac{s_1}{V_w} \text{ i } C_e = \frac{s - s_1}{V_e}$$

$$\frac{s_1 \cdot V_e}{(s - s_1) \cdot V_w} = K \tag{2}$$

można za pomocą wzoru (2) wyliczyć ilość substancji s_1 pozostającej w warstwie wodnej po pierwszej ekstrakcji:

$$s_1 \cdot V_e = s \cdot K \cdot V_w - s_1 \cdot K \cdot V_w$$

skąd

$$s_1 = s \cdot \frac{K \cdot V_w}{K \cdot V_w + V_e} \tag{3}$$

Po drugiej ekstrakcji w warstwie wodnej pozostanie s_2 gramów substancji, a w eterze znajdzie się $s_1 - s_2$ gramów substancji; analogicznie jak dla pierwszej ekstrakcji można obliczyć ilość substancji s_2 pozostającej w warstwie wodnej po drugiej ekstrakcji:

$$\frac{s_2 \cdot V_e}{(s_1 - s_2) \cdot V_w} = K; \quad s_2 \cdot V_e = s_1 \cdot K \cdot V_w - s_2 \cdot K \cdot V_w;$$

$$s_2 = s_1 \frac{K \cdot V_w}{K \cdot V_w + V_e} \tag{4}$$

Jeżeli dla s_1 podstawi się wartość ze wzoru (3), to wartość otrzymana dla s_2 wyniesie:

$$s_2 = s \cdot \left(\frac{K \cdot V_w}{K \cdot V_w + V_e}\right)^2 \tag{5}$$

Po n ekstrakcjach ilość substancji pozostającej w warstwie wodnej s_n wyrazi się równaniem (6):

$$s_n = s \cdot \left(\frac{K \cdot V_w}{K \cdot V_w + V_e}\right)^n \tag{6}$$

Równanie (6) stosuje się do rozpuszczalników praktycznie nierozpuszczalnych w wodzie, jak benzen, czterochlorek węgla; dla eteru będzie ono słuszne tylko w przybliżeniu.

Rozważanie równania (6) prowadzi do wniosku, że ekstrakcja jest tym efektywniejsza, tj. tym mniej substancji pozostaje w warstwie wodnej, s_n osiąga minimum, im większe jest n, im więcej razy powtarza się poszczególne ekstrakcje (wytrząsania).

Przy określonej ilości rozpuszczalnika organicznego (r mililitrów), przeznaczonego do ekstrakcji, uzyskuje się o wiele lepszy wynik przy wielokrotnym wytrząsaniu płynu wodnego mniejszymi porcjami rozpuszczalnika (po b mililitrów), niż przy jednorazowym użyciu do wytrząsania łącznej ilości (r mililitrów) tego rozpuszczalnika:

$$r = n \cdot b = \text{const.}$$

przy dużym n, b musi być małe.

Reasumując wywody matematyczne należy stwierdzić, że dla możliwie dokładnego wyekstrahowania substancji z roztworu należy ekstrakcję prowadzić wielokrotnie.

Opisane zależności wyjaśni najlepiej konkretny przykład: w reakcji otrzymano 300 ml wodnego roztworu zawierającego 20 g fenolu. Roztwór ten wytrząsano eterem w celu wyekstrahowania fenolu. Oznaczony doświadczalnie współczynnik podziału woda/eter wynosi w temperaturze pokojowej 15°, $K = 1/3$ (w przybliżeniu), co znaczy, że w 15° stężenie fenolu w eterze (w przybliżeniu rozpuszczalność fenolu w eterze) jest ok. 3-krotnie większa niż w wodzie.

Przy użyciu do ekstrakcji 300 ml eteru należy rozważyć dwie możliwości: *a)* jednorazowa ekstrakcja łączną ilością (300 ml) eteru; *b)* 3-krotna kolejna ekstrakcja 100 ml porcjami eteru.

Po podstawieniu do wzoru (6) odpowiednich liczb otrzymuje się:

ad a:

$$s_1 = s \cdot \frac{K \cdot V_w}{K \cdot V_w + V_e} = 20 \cdot \frac{1/3 \cdot 300}{1/3 \cdot 300 + 300} = 20 \cdot \frac{100}{100 + 300} = 5 \text{ g}$$

Z ogólnej ilości 20 g fenolu w roztworze po ekstrakcji eterem w warstwie wodnej pozostaje 5 g (wyciąg eterowy zawiera 15 g fenolu).

ad b:

$$s_3 = s \cdot \left(\frac{K \cdot V_w}{K \cdot V_w + V_e}\right)^3 = 20 \cdot \left(\frac{100}{100 + 100}\right)^3 = 20 \cdot \frac{1}{8} = 2{,}5 \text{ g}$$

Po trzykrotnej ekstrakcji tą samą łączną ilością eteru (3 × 100 ml) z tej samej ilości 20 g fenolu w warstwie wodnej pozostaje 2,5 g fenolu (wyciąg eterowy zawiera 17,5 g fenolu), a zatem uzyskuje się znacznie lepszy wynik ekstrakcji.

Wynik ekstrakcji zależy przede wszystkim od wielkości współczynnika K. Jeżeli $K > 1$, substancja jest lepiej rozpuszczalna w wodzie niż w eterze (np. kwas bursztynowy), ekstrakcja jest wtedy uciążliwa, wymaga wielu kolejnych wytrząsań i w tych przypadkach wskazane jest wykonanie ekstrakcji ciągłej (por. str. 115).

Do ekstrakcji i rozdzielania warstw nie mieszających się ze sobą, np. benzyny i wody, używa się tzw. rozdzielaczy (ryc. 9).

Są to przyrządy szklane pojemności 250—2000 ml o kształcie gruszkowym lub wydłużonym; najwygodniejsze w użyciu są rozdzielacze grubościenne z trwałego szkła lanego. Przyrządów ze szkła grubościennego (rozdzielacze, kolby ssawkowe itp.) nie można ogrzewać, nie należy również nalewać do nich gorących płynów, co trzeba mieć na uwadze również podczas mycia.

Pracując z małymi ilościami posługujemy się tzw. wkraplaczami (ryc. 9) pojemności 10—100 ml, których rurka odpływowa powinna być ukośnie ścięta, aby odpływ był łatwiejszy.

Przy ekstrakcji roztworu wodnego rozpuszczalnikiem organicznym, np. eterem, kolejność czynności jest następująca: dobiera się pojemność rozdzielacza tak, by jego objętość była o około $^1/_3$ większa od łącznej objętości roztworu wraz z dodanym do ekstrakcji rozpuszczalnikiem.

Jeżeli rozdzielacz jest nowy, nie był dotąd używany, należy sprawdzić, czy kran dolny i korek górny są szczelnie doszlifowane. Wszystkie szlifowane powierzchnie smaruje się cienką równomierną warstwą wazeliny, wlewa kilka ml eteru i wytrząsa obserwując, czy płyn nie przedostaje się na zewnątrz. Nieszczelny rozdzielacz nie nadaje się do użytku, może być jednak łatwo doszlifowany.

Rozdzielacz umieszcza się na kółku statywu, które powinno być owinięte sznurem azbestowym przy pracy z dużym 1—2-litrowym rozdzielaczem lub w łapie wyłożonej korkiem. Należy sprawdzić, czy kran dolny rozdzielacza jest zamknięty, a następnie wlewa się, najlepiej przez lejek, roztwór wodny i pierwszą porcję rozpuszczalnika, np. eteru, w ilości około $^1/_4$—$^1/_3$ objętości roztworu wodnego. Początkowo wytrząsa się ostrożnie, po chwili obraca rozdzielacz dolnym wylotem do góry, otwiera kran w celu wyrównania ciśnienia i usunięcia powietrza. Prężność par eteru (ok. 300—500 mm Hg) sumuje się z ciśnieniem atmosfery (760 mm Hg), co powoduje nadciśnienie, które może wyrzucić korek, a także część płynu z rozdzielacza na zewnątrz. Po krótkim czasie ostrożnego wytrząsania i kilkakrotnym otwarciu kranu, atmosfera w rozdzielaczu wypełnia się parami eteru; dopiero wtedy należy wytrząsać energicznie w ciągu 2—3 minut, podczas których większa część substancji przechodzi do eteru. Z kolei ustawia się rozdzielacz w uchwycie i pozostawia do czasu dokładnego rozdzielenia się warstw (granice rozdziału należy obserwować w dobrym ostrym świetle). Dokładne rozdzielenie warstw następuje po kilku minutach, po czym dolną warstwę wylewa się, po otwarciu dolnego kranu, do kolby stożkowej. Warstwę eterową (górna) wylewa się przez górny otwór rozdzielacza do kolby stożkowej o pojemności dostosowanej do łącznej objętości wyciągu.

Czynność ekstrakcji w zupełnie analogiczny sposób powtarza się 2—3-krotnie, używając za każdym razem porcję świeżego lub oddestylowanego eteru w ilości $^1/_4$—$^1/_5$ objętości roztworu, a uzyskane wyciągi eterowe łączy się.

3—4-krotna ekstrakcja zazwyczaj wystarcza do przeprowadzenia praktycznie całej ilości substancji do eteru. Należy jednak (niezbędne w pracach badawczych) sprawdzić, czy przebieg ekstrakcji był wyczerpujący. Kilka kropli ostatniej (trzeciej lub czwartej) porcji ekstraktu umieszcza się na szkiełku zegarkowym i odparowuje do sucha na ciepłej łaźni wodnej. Następnie obserwuje się pozostałość: w przypadku tylko śladowych ilości substancji można zaniechać dalszej ekstrakcji; jeżeli jednak pozostaje jeszcze wyraźny osad lub krople oleju, należy ekstrakcję kontynuować (1—2-krotnie) do zupełnego wyczerpania substancji z roztworu.

Połączone ekstrakty eterowe przenosi się z powrotem do rozdzielacza, pozostawia na 5—10 minut w celu dokładnego oddzielenia małej warstwy wodnego roztworu, jaka się zazwyczaj oddziela dopiero po pewnym czasie.

Należy przestrzegać, aby uzyskany ekstrakt miał odczyn obojętny, w przeciwnym bowiem razie w toku dalszych czynności wyodrębniania oraz oczyszczania ekstrahowanej substancji (oddestylowanie rozpuszczalnika, krystalizacja, destylacja) może ona ulec co najmniej częściowemu rozkładowi, co znacznie utrudnia dalsze oczyszczanie.

W rzadkich przypadkach, gdy ekstrahowany płyn wodny ma odczyn obojętny, wystarcza jednorazowe przemycie ekstraktu małą ilością (około 10% ekstraktu) wody celem usunięcia resztek roztworu. Przemyty ekstrakt suszy się następnie najczęściej bezwodnym siarczanem sodowym (por. str. 120).

Jeżeli natomiast ekstrahowany roztwór wodny ma odczyn wyraźnie kwaśny lub alkaliczny, otrzymany ekstrakt należy zobojętnić.

Ekstrakty kwaśne przemywa się (1—2-krotnie) małymi ilościami (10% objętości) 10% roztworu wodorowęglanu sodowego. Wytrząsać należy ostrożnie; po krótkiej chwili, po odwróceniu rozdzielacza rurką odpływową do góry należy otworzyć na chwilę kran, dla wyrównania ciśnienia. Przemywa się do uzyskania wyraźnie alkalicznego odczynu wodnej warstwy węglanowej (papierek lakmusowy).

Ekstrakty alkaliczne przemywa się w sposób zupełnie analogiczny 5 10% roztworem kwasu siarkowego, do uzyskania kwaśnego odczynu (papierek lakmusowy) warstwy wodnej.

Po zakończeniu przemywania ekstraktu eterowego wodorowęglanem sodowym lub kwasem siarkowym, ekstrakt przemywa się z kolei małymi porcjami wody, w miarę potrzeby raz lub kilkakrotnie, do uzyskania odczynu obojętnego warstwy wodnej. Następnie po oddzieleniu ostatniej porcji wody przemywającej pozostawia się ekstrakt w rozdzielaczu na 10—15 minut i oddziela małą warstwę wodną, jaka się zazwyczaj jeszcze utworzy. Z kolei przenosi się ekstrakt do suchej kolby stożkowej i dodaje właściwego środka suszącego (p. str. 121), najczęściej bezwodnego siarczanu sodowego lub magnezowego w ilości 10—20% wag. roztworu. Środek suszący powinien w zasadzie pokryć cienką warstwą dno kolby.

Płyn, początkowo mętny, zazwyczaj klaruje się w ciągu kilku minut. Po kilku godzinach odsącza się roztwór od środka suszącego, przenosząc na sączek, przemywa osad dokładnie 2—3 razy małymi porcjami suchego, czystego rozpuszczalnika. Część osadu pozostałą w kolbie wymywa się przez dekantację.

W zwykłych pracach preparatywnych w praktyce studenckiej wystarczy jednorazowe suszenie przez kilka godzin. Substancje wrażliwe, trudniej dostępne (prace badawcze) powinno się suszyć dokładniej, a mianowicie po pierwszym odsączeniu do środka suszącego należy dodać świeżą jego porcję i pozostawić na kilka godzin, lub lepiej przez noc. Następne czynności są takie same jak przy jednorazowym suszeniu.

Z kolei oddestylowuje się rozpuszczalnik stosując wskazówki podane na str. 46.

Kolbę, z której oddestylowuje się rozpuszczalnik, należy zawsze zważyć; przez porównanie ciężaru kolby pustej z ciężarem kolby po usunięciu rozpuszczalnika, można od razu ocenić wydajność otrzymanego surowego produktu i straty, jakie powstają w toku dalszego oczyszczania.

Pozostałość uzyskaną po oddestylowaniu eteru czy innego rozpuszczalnika oczyszcza się dalej przez destylację, najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem albo przez krystalizację.

Uwaga: Jest objawem złej techniki pracy ekstrahowanie płynów z osadem lub zawierających zawieszone części smoliste. Osady lub smoły zalepiają przelot dolnego kranu rozdzielacza, co uniemożliwia oddzielenie warstw, powoduje konieczność dodatkowego przelewania do innego naczynia, sączenia, co znacznie zwiększa straty ekstrahowanej substancji i przedłuża czas pracy. Wszystkie płyny nieklarowne należy przed ekstrakcją przesączyć przez bibułę, a w przypadku zanieczyszczeń smolistych — przez gazę, złożoną co najmniej dwukrotnie.

Wysalanie. W celu zmniejszenia rozpuszczalności w wodzie substancji ekstrahowanej, warstwę wodną nasyca się chlorkiem sodowym. Jest to wykorzystanie zasady procesu wysalania, że większość substancji słabiej rozpuszcza się w roztworach niż w czystych rozpuszczalnikach.

Wysalanie jest zalecane przy ekstrakcji substancji wykazujących pewną, choćby niewielką, rozpuszczalność w wodzie, np. amin wyodrębnianych lub oczyszczanych przez destylację z parą wodną. Po ukończeniu destylacji główną ilość substancji, nie mieszającą się z wodą (osad lub olej) odsącza się lub oddziela w rozdzielaczu. Pozostałą ilość, rozpuszczoną w wodzie, wydobywa się przez ekstrakcję, po uprzednim wysoleniu.

Emulsje. Podczas ekstrakcji, zwłaszcza płynów alkalicznych, należy unikać silnego wstrząsania, ponieważ powoduje to tworzenie się, co najmniej na granicy warstw, trudnych do rozdzielenia emulsji.

Powstawanie trudno rozdzielających się emulsji, wywołane zmniejszeniem napięcia powierzchniowego panującego na granicy warstwy wodnej i rozpuszczalnika organicznego, jest zjawiskiem dość częstym, bardzo utrudniającym pracę preparatywną.

Najczęstsze przyczyny emulgowania się płynów są następujące: a) bardzo drobne, nierozpuszczalne osady, które stanowią elementy ochronne stabilizujące emulsję, b) zbyt mała różnica w gęstości obu warstw.

Jeżeli warstwa wodna nie jest zupełnie klarowna, przed przystąpieniem do ekstrakcji należy ją przesączyć.

Dla zwiększenia różnicy w gęstości obu warstw, wskazane jest dodanie soli nieorganicznej, rozpuszczalnej w wodzie, np. chlorku sodowego, w ilości kilku gramów na każde 100 ml ekstrahowanego wodnego roztworu; niekiedy pomaga również dodanie większej ilości rozpuszczalnika używanego do ekstrakcji lub innego rozpuszczalnika, różniącego się gęstością, mieszającego się tylko z wodą lub tylko z warstwą organiczną.

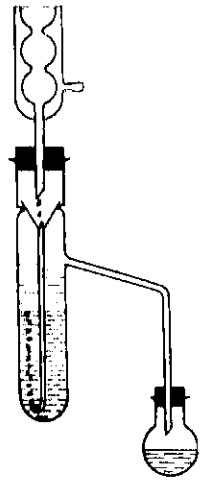
W niektórych przypadkach do szybkiego rozdzielenia się emulsji prowadzi: a) dodanie kilku ml eteru, jeżeli nie jest on używany jako rozpuszczalnik ekstrahujący, b) dodanie kilku ml alkoholu, c) przeniesienie emulsji do kolby stożkowej i ogrzewanie na łaźni wodnej, d) wytworzenie szybkiego przepływu powietrza nad emulsją przez wprowadzenie nad powierzchnię cieczy w rozdzielaczu rurki połączonej z przewodem do pompy wodnej.

2.1.5.2. EKSTRAKCJA CIĄGŁA PŁYNÓW I SUBSTANCJI STAŁYCH

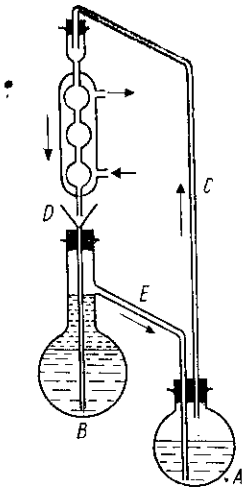
Jak już wspomniano (str. 111), zwykła nawet wielokrotna ekstrakcja w rozdzielaczu związków lepiej rozpuszczalnych w wodzie niż w rozpuszczalnikach organicznych ($K > 1$) nie jest skuteczna. Przy użyciu nawet dużych ilości rozpuszczalnika uzyskuje się minimalną wydajność ekstrahowanej substancji. W takich przypadkach należy stosować ekstrakcję ciągłą; ekstrakcja ciągła cieczy nosi nazwę perforacji. Dzięki odpowiedniej konstrukcji stosowanych aparatów użycie nawet niewielkich ilości rozpuszczalnika pozwala na bezpośrednie otrzymanie ekstraktu w postaci stężonej. Stosowane są dwa typy aparatów zależnie od tego czy rozpuszczalnik jest cięższy, czy lżejszy od wody.

Ekstrakcja płynów rozpuszczalnikami lżejszymi i cięższymi od wody. Rycina 97 przedstawia aparat stosowany do ekstrakcji niewielkich ilości (powyżej 100 ml) płynu wodnego. Rurka odpływowa lejka umieszczonego w probówce ma koniec zwężony i zagięty do góry, aby rozpuszczalnik mógł wydobywać się w możliwie małych bańkach. Jeszcze lepsze wyniki daje wtopienie porowatej płytki lub wydmuchanie końca rurki w formę zamkniętej powierzchni kulistej, w której nakłuwa się kilka otworów. W przypadkach większych ilości płynu, do 1 litra, stosuje się w miejsce probówki kolbę destylacyjną o przedłużonej i zgiętej do dołu rurce bocznej (ryc. 98).

Zasadę działania przedstawia rycina 99. W kolbie *A* ustawionej na łaźni wodnej, umieszcza się rozpuszczalnik, np. eter. Do kolby lub probówki *B*



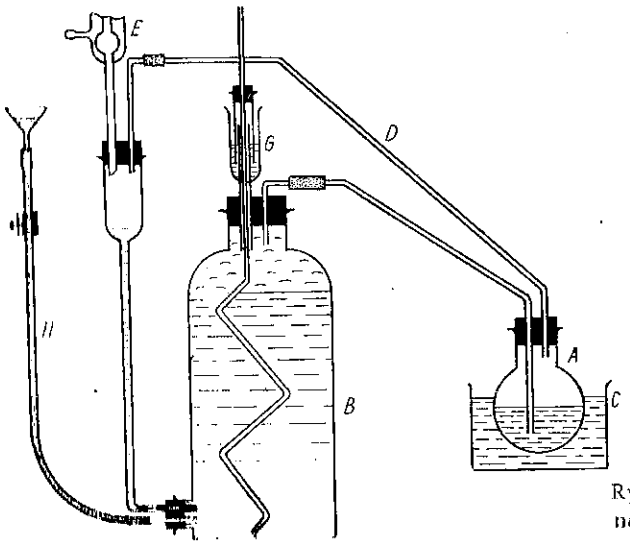
Ryc. 97. Aparat do ekstrakcji niewielkich ilości substancji.



Ryc. 98. Aparat do ekstrakcji płynem lżejszym od wody.

nalewa się roztworu wodnego i eteru w ilości około 1/4 objętości płynu wodnego. Rurką *C* pary rozpuszczalnika przedostają się do chłodnicy zwrotnej, po skropleniu są przeprowadzane lejkiem *D* pod płyn wodny; rozpuszczalnik przedostaje się w górę kolby, przenika przez całą warstwę wodną ekstrahując zawartą tam substancję i spływa przez rurkę *E* do kolbki *A*, gdzie gromadzi się stężony ekstrakt.

Po pewnym czasie, gdy z ekstraktu wydziela się osad lub staje się on gęsty, należy go odlać i wymienić na świeży rozpuszczalnik. Po każdej przerwie w pracy wrzuca się do kolby *A* świeży kamyczek wrzenny.



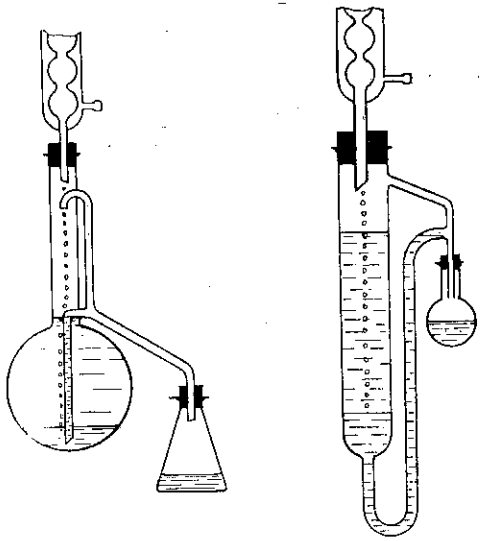
Ryc. 99. Aparat do ekstrakcji na dużą skalę.

Wszystkie korki powinny być szczelnie dopasowane, w razie potrzeby uszczelnia się korek kolby *A* lakiem Mendelejewa (str. 16). Nie należy używać korków gumowych.

W pracach na dużą skalę, z kilkoma litrami roztworu wodnego, można stosować zestaw podany w preparatyce Vogla [1] (ryc. 99).

Zasada działania tego zestawu jest analogiczna jak opisanego powyżej. Mieszadło w butli *B* ułatwia równomierną ekstrakcję, rurka *H*, zakończona lejkiem, służy do wylewania i napełniania wodnego roztworu bez konieczności rozmontowywania aparatury.

Do ekstrakcji płynów rozpuszczalnikami cięższymi od wody, jak chloroform, czterochlorek węgla, stosuje się zestawy podane na ryc. 100.



Ryc. 100. Aparaty do ekstrakcji płynami cięższymi od wody.

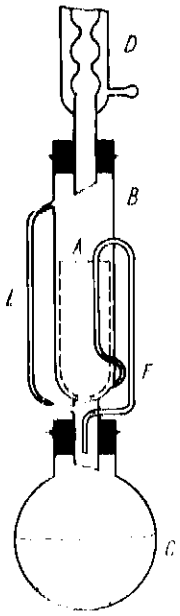
Wszystkie podane w niniejszym rozdziale zestawy do ekstrakcji ciągłej są prostej konstrukcji i mogą być zmontowane zwykłymi środkami w każdym laboratorium.

2.1.5.3. EKSTRAKCJA SUBSTANCJI STAŁYCH

Ekstrakcję substancji stałych stosuje się do oddzielania związków organicznych od soli nieorganicznych lub innych związków praktycznie nierozpuszczalych w rozpuszczalnikach organicznych; poza tym stosuje się ją do krystalizacji substancji wydzielających się w postaci krystalicznej jedynie z rozpuszczalników, w których rozpuszczają się bardzo trudno. Ponadto ekstrakcja substancji stałych jest podstawowym procesem stosowanym do wyodrębniania związków organicznych z surowców roślinnych.

W tych wszystkich przypadkach zamiast ekstrahowania oczyszczanego produktu dużymi ilościami rozpuszczalnika w kolbie pod chłodnicą zwrot-

nq, odsączania od nierozpuszczonego osadu i powtarzania tych czynności co najmniej kilkakrotnie — stosuje się ekstrakcję ciągłą w tzw. aparacie Soxhleta (ryc. 101), który jeżeli jest tylko dobrze wykonany, działa szybko i sprawnie. Niewielką ilością rozpuszczalnika można w ciągu kilku do kilkunastu godzin wyczerpać ilościowo ekstrahowany produkt, który po oziębieniu wydziela się często już w stanie czystym.



Ryc. 101. Aparat do ekstrakcji (Soxhleta).

Aparat Soxhleta składa się z trzech części połączonych za pomocą korków lub częściej na szlif: kolby kulistej, krótkoszyjnej (poj. 100—500 ml), ekstraktora i chłodnicy zwrotnej. Ekstrahowany produkt umieszcza się w gilzie *A* zrobionej z grubej bibuły. Gilzy takie są produkowane fabrycznie lub mogą być łatwo przygotowane we własnym zakresie.

Prostokątny kawałek bibuły zwija się wzdłuż dłuższej krawędzi w formę walca o średnicy nieco mniejszej od średnicy ekstraktora *B*, dolne brzegi zawija się do środka tak, aby utworzyły dno gilzy, na które kładzie się jeszcze zwitek waty. Wykonana gilza powinna dość szczelnie wypełniać przestrzeń ekstraktora *B*. Po napełnieniu gilzy, dla zabezpieczenia przed wydostaniem się substancji na zewnątrz, należy przykryć górną powierzchnię perforowaną płytką szklaną lub porcelanową.

W kolbie *C* umieszcza się eter lub inny rozpuszczalnik, dodaje odłamek niepolewanej porcelany, górny wylot ekstraktora zaopatruje w sprawną chłodnicę zwrotną *D* (co najmniej 5—6 kulek) i aparat ogrzewa na łaźni wodnej. W przypadkach ekstrakcji rozpuszczalnikami niskowrzącymi, palnymi, jak eter, lekka benzyna, ogrzewać należy na łaźni elektrycznej. Pary rozpuszczalnika z kolby *C* przenikają rurką *E* do chłodnicy *D*, skąd już skroplony rozpuszczalnik spływa do ekstraktora *B*. Gdy ekstrakt wypełni przestrzeń *B* do poziomu rurki lewarowej *F*, zostaje automatycznie syfonowany do kolby *C* i proces rozpoczyna się od początku, aż do wyczerpania substancji.

Sprawność aparatu Soxhleta zależy od starannego wykonania rurki *F*. Rurka ta powinna być wąska, średnicy 5—6 mm, a różnica poziomów wylotu rurki oraz jej nasady w dolnej części *B* powinna wynosić 4—4,5 cm; stanowi ona podstawę ssącego działania aparatu.

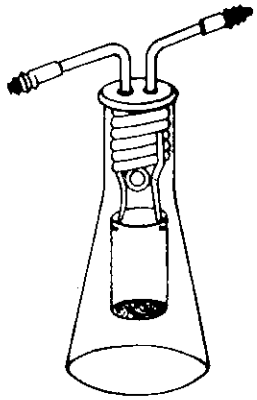
W źle wykonanym aparacie zaledwie 1/3 ekstraktu zostaje w toku syfonowania ściągnięta z ekstraktora *B* do kolby *C*, co bardzo przedłuża czas ekstrakcji.

Modyfikację aparatu Soxhleta umożliwiającą ekstrakcję podgrzanym rozpuszczalnikiem, co jest szczególnie ważne dla związków, których rozpuszczalność wzrasta znacznie wraz z temperaturą, podaje ryc. 102.

Gorące pary rozpuszczalnika podgrzewają przestrzeń *B*, zanim przez górne otwory dostaną się do chłodnicy.

Do ekstrakcji małych ilości pożyteczny jest ekstraktor Haanena (Carlswerk), wyrabiany przez firmę Schott-Jena (ryc. 103).

Ryc. 102. Aparat Soxhleta zmodyfikowany.



Ryc. 103. Ekstraktor Haanena.

Właściwy cylinder ekstrakcyjny, w którym umieszcza się substancję, jest zawieszony pod metalową chłodnicą. Dno ekstraktora jest wykonane z porowatej masy szklanej, podobnie jak lejki Schotta G_2 i G_3, co umożliwia jednoczesne sączenie ekstraktu. Objętość kolby stożkowej (szerokoszyjna) może być każdorazowo dobrana do ilości rozpuszczalnika. Ilość rozpuszczalnika dobiera się tak, aby po ukończeniu ekstrakcji i oziębieniu wyciągu oczyszczana substancja wydzielała się możliwie ilościowo.

Po oziębieniu roztwór zlewa się znad wydzielonych kryształów, osad przemywa przez dekantację czystym zimnym rozpuszczalnikiem, kryształy suszy, a roztwór zatęża celem ewentualnego otrzymania następnej frakcji.

Aparat Haanena umożliwia szybką ekstrakcję, wygodne śledzenie jej postępu, ponadto łatwe wydobywanie wydzielonej czystej substancji i zabezpiecza przed stratami.

2.1.5.4. EKSTRAKCJA ROZPUSZCZALNIKAMI POLARNYMI

W toku prac preparatywnych wyodrębniania i oddzielania substancji organicznych, np. kwasów, fenoli, amin, alkaloidów, często stosuje się ekstrakcję w oparciu o przebieg reakcji chemicznej. Do tego typu ekstrakcji używa się środków alkalicznych: 5% roztworu węglanu lub wodorowę-

glanu sodowego, 5% roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego, a także kwasów: 5–10% roztworu kwasu solnego lub siarkowego; w rzadkich przypadkach stosuje się stężony kwas siarkowy.

Środki alkaliczne są stosowane w celu wydobycia lub usunięcia kwasów organicznych czy innych substancji i zanieczyszczeń o odczynie kwaśnym z rozpuszczalników organicznych. Związki te tworzą w wyniku ekstrakcji alkalicznej sole, które rozpuszczają się następnie w warstwie wodnej.

Podobnie środki kwaśne używa się w celu oddzielenia substancji zasadowych z roztworów w rozpuszczalnikach organicznych lub w celu usunięcia zanieczyszczeń o odczynie alkalicznym w wyniku przeprowadzenia ich w sole rozpuszczalne w warstwie wodnej. Np. zanieczyszczenie anilidu octowego aniliną usuwa się przez wykłócanie z rozcieńczonym kwasem solnym, który wiąże aminę. Utworzona sól (chlorowodorek) rozpuszcza się w roztworze wodnym, a anilid nie reaguje w tych warunkach i pozostaje w rozpuszczalniku organicznym.

Ekstrakcja zimnym, stężonym kwasem siarkowym pozwala oddzielić węglowodory nienasycone, które w wyniku reakcji tworzą kwasy alkilosiarkowe, rozpuszczające się w warstwie kwasu siarkowego; w ten sposób mogą być oddzielone np. od węglowodorów nasyconych.

Podobnie alkohole i etery mogą być odzielone od haloidków alkilowych na zasadzie tworzenia estrów kwasu siarkowego lub soli oksoniowych, rozpuszczalnych w warstwie stężonego kwasu siarkowego.

2.1.6. SUSZENIE ROZTWORÓW

Substancje ciekłe suszy się z reguły w postaci roztworów w rozpuszczalnikach organicznych przez bezpośrednie zetknięcie z powierzchnią środka suszącego. Nie jest odpowiednie suszenie cieczy *in substantia*, ponieważ duża zazwyczaj powierzchnia środka suszącego powodowałaby znaczne straty substancji wskutek adsorpcji. Jeżeli z jakiegoś powodu suszenie substancji w postaci roztworu jest niewygodne lub trzeba tego zaniechać, wtedy małe ilości substancji suszy się czas dłuższy w eksykatorze próżniowym.

Jedynie przy większych ilościach związków tanich, nielotnych (np. nitrobenzen, anilina) można stosować suszenie bezpośrednie. Po dokładnym odsączeniu od środka suszącego można nie brać pod uwagę strat spowodowanych przez adsorpcję, lub przemyć środek suszący małą ilością np. eteru.

Ekstrakty z wilgotnych substancji, wyciągi przygotowane z roztworów wodnych, zawierają zawsze znaczne ilości wody (np. eter rozpuszcza ok. 10% wody). Roztwory związków organicznych stałych i ciekłych, otrzymywane w toku wyodrębniania, powinny być suszone przed dalszym oczyszczaniem.

Usunięcie wody z ekstraktu przez suszenie jest konieczne, w przeciwnym razie woda pozostająca po oddestylowaniu rozpuszczalnika uniemożliwia prawidłowe wykonanie dalszych koniecznych czynności, takich jak krystalizacja lub destylacja.

Suszyć należy również wyciągi pochodzące z ekstrakcji ciągłej. Jeżeli po oziębieniu ekstraktu wydzieli się substancja, odsącza się ją lub oddziela i suszy bezpośrednio lub po ponownym rozpuszczeniu, o ile tego wymaga dalszy tok oczyszczania. Suszy się również przesącz, ponieważ zawiera on zazwyczaj dalsze ilości ekstrahowanej substancji.

Destylacja wyżej wrzących, wilgotnych substancji jest nie tylko trudna technicznie (pryskanie, przerzucanie, pienienie), ale ponadto gwałtowne kondensowanie się przegrzanej pary na ściankach kolby może spowodować jej pęknięcie, a ponadto działanie wody w wyższej temperaturze w bardzo wielu przypadkach prowadzi do całkowitego rozkładu substancji.

Również krystalizacja wilgotnych substancji nie daje zadowalającego wyniku oczyszczenia. Nie jest także skuteczna krystalizacja wilgotnych substancji z rozcieńczonego alkoholu, a nawet i wody, ponieważ zmienna zazwyczaj zawartość wody utrudnia ustalenie ilości rozpuszczalnika potrzebnej do rozpuszczenia substancji.

Należy przyjąć za zasadę właściwej techniki preparatywnej, że oczyszczanie surowych produktów przez destylację i krystalizację wykonuje się wyłącznie po uprzednim ich wysuszeniu i zważeniu, co umożliwia jednocześnie poznanie strat związanych z oczyszczaniem.

2.1.6.1. ŚRODKI SUSZĄCE

W preparatyce organicznej stosuje się różne środki suszące, których wybór zależy od właściwości suszonego związku.

Stosowane środki suszące dzielą się zasadniczo na dwie grupy: 1) sole nieorganiczne wiążące wodę w sposób odwracalny; 2) związki nieorganiczne wiążące wodę w sposób nieodwracalny drogą reakcji chemicznej, jak np. sód metaliczny, karbid, pięciotlenek fosforu.

Tlenek wapniowy zajmuje miejsce pośrednie. Wiąże wodę w sposób chemiczny, nie jest to jednak proces nieodwracalny — w wyższej temperaturze przebiega w kierunku odwrotnym. Najczęściej stosuje się pierwszą grupę środków suszących.

Dobry środek suszący powinien spełniać następujące warunki: 1) nie reagować chemicznie z substancją suszoną; 2) nie rozpuszczać się w roztworze suszonym; 3) nie wywierać działania katalitycznego na procesy polimeryzacji i utleniania; 4) suszyć szybko i skutecznie.

Nie należy używać zbyt dużej ilości środka suszącego, najwyżej 10 — 20% w stosunku do wagi roztworu. Suszy się z reguły na zimno, w rzad-

kich przypadkach płyny wyżej wrzące, np. nitrobenzen, można suszyć przez ogrzewanie na łaźni wodnej.

Substancję ze środkiem suszącym pozostawia się co najmniej na kilka godzin (np. przez noc), następnie odsącza od środka suszącego przez bibułę przy użyciu zwykłego lejka (bez ciśnienia), przemywa dokładnie kilku porcjami czystego rozpuszczalnika. Substancje wrażliwe na działanie wody należy suszyć powtórnie mniejszą ilością (2—5%) środka suszącego. Jednorazowe suszenie nigdy nie usuwa wody całkowicie.

Środki wiążące wodę w sposób odwracalny. Sole nieorganiczne ($CuSO_4$, $MgSO_4$) stosowane jako środki suszące tworzą w stałej temperaturze, np. 25°, szereg wodzianów. Wodziany te tworzą systemy równowagi, z których każdy charakteryzuje stała prężność pary w stałej temperaturze. Odpowiednie wartości dla $CuSO_4$ i $MgSO_4$ podano w poniższym zestawieniu [1].

$CuSO_4 + H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O$;	0,8	mm	przy 25°
$CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O$;	5,6	mm	
$CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 5H_2O$;	7,8	mm	
$MgSO_4 + H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot H_2O$;	1	mm	
$MgSO_4 \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot 2H_2O$;	2	mm	
$MgSO_4 \cdot 2H_2O + 2H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot 4H_2O$;	5	mm	
$MgSO_4 \cdot 4H_2O + H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot 5H_2O$;	9	mm	
$MgSO_4 \cdot 5H_2O + H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot 6H_2O$;	10	mm	
$MgSO_4 \cdot 6H_2O + H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot 7H_2O$;	11,5	mm	

Z przytoczonych danych wynika, że najenergiczniej suszą sole całkowicie bezwodne. Należy jednak przestrzegać wprowadzenia dostatecznej ilości bezwodnego środka suszącego, aby zapobiec tworzeniu się wyższych wodzianów. Im niższa jest prężność pary wytworzonego układu równowagi, tym lepsze jest działanie suszące.

Za pomocą soli tworzących wodziany nie jest możliwe całkowite usunięcie wody. Przy suszeniu, np. za pomocą bezwodnego $MgSO_4$, zawartość wody w roztworze może być zmniejszona do ilości odpowiadającej prężności pary około 1 mm w układzie: $MgSO_4 + H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot H_2O$; 1 mm.

Prężność pary różnych układów suszących wzrasta z temperaturą; środki suszące działają zatem gorzej w wyższych temperaturach, a nawet utworzone wodziany mogą ulec dysocjacji oddając do roztworu wodę. Z zasady zatem nie należy oddestylowywać rozpuszczalników znad środków suszących.

Jedynie w przypadkach użycia środków wiążących wodę drogą reakcji chemicznej (CaO, P_2O_5) można, a nawet należy destylować bezpośrednio znad środka suszącego.

Jeżeli po dodaniu środka suszącego, np. $CaCl_2$ lub NaOH do roztworu, zaobserwuje się po pewnym czasie oddzielenie się kropli lub warstwy wodnej na dnie naczynia, dowodzi to stosunkowo dużej zawartości wo-

dy. Najczęściej jest to spowodowane zbyt pośpiesznym (p. str. 112) oddzieleniem warstwy wodnej w rozdzielaczu. W tych przypadkach zlewa się roztwór, a pozostały środek suszący i oddzieloną warstwę wodną przemywa przez dekantację kilku małymi porcjami czystego rozpuszczalnika (zlewać należy uważnie, aby nie zbierać kropel wody), po czym suszy się ponownie dodając świeżą porcję środka suszącego.

Poniżej omówiono najczęściej stosowane środki suszące z podaniem najważniejszych przypadków ich zastosowania.

Bezwodny chlorek wapniowy ($CaCl_2$). Środek ten ma szerokie zastosowanie, ponieważ jest tani, suszy dokładnie i wiąże stosunkowo duże ilości wody tworząc sześciowodzian ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$). Suszy jednak powoli, co należy przypisać tworzeniu się warstewki stężonego wodnego roztworu chlorku wapniowego na granicy fazy stałej i płynu. Po pewnym czasie woda ta zostaje związana chemicznie tworząc wodzian, który również działa susząco.

Najenergiczniej działa chlorek wapniowy bezwodny topiony (granulki). Działanie jego jest kilkakrotnie silniejsze od zwykłego bezwodnego chlorku wapniowego, który ma dużą powierzchnię chłonną (straty substancji) i nie nadaje się do suszenia roztworów, natomiast jest odpowiednim środkiem do wypełniania eksykatorów.

Bezwodny chlorek wapniowy pomimo wielu swoich zalet ma dość ograniczone zastosowanie, ponieważ z kilku grupami związków organicznych tworzy molekularne połączenia. Z tego powodu nie można suszyć chlorkiem wapniowym alkoholi, fenoli, amin, aminokwasów, amidów, ketonów, niektórych aldehydów i estrów. Ponadto chlorek wapniowy zawiera zwykle ślady wodorotlenku wapniowego oraz chlorki zasadowe, nie nadaje się zatem do suszenia kwasów i kwaśnych płynów.

Bezwodny siarczan magnezowy ($MgSO_4$). Jest to dobry, obojętny środek suszący, działa szybko i dokładnie, znajduje więc zastosowanie do suszenia większości związków organicznych, również takich, których nie można suszyć chlorkiem wapniowym.

Preparat bezwodny otrzymuje się przez ogrzewanie handlowego $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (w cienkiej warstwie) w parownicy porcelanowej na stalce, cały czas mieszając. Początkowo substancja topi się częściowo, wydzielając obficie parę wodną. Po ustaniu wydzielania się pary wodnej ogrzewa się silnie przez ok. 15 minut. W tym czasie substancja krzepnie całkowicie, powierzchnia staje się matowa; po lekkim ochłodzeniu prószkuje się szybko w obszernym moździerzu. Po ostygnięciu bezw. $MgSO_4$ przechowuje się w szczelnie zamkniętym (zaparafinowanym) słoiku.

Bezwodny siarczan sodowy (Na_2SO_4). Jest związkiem obojętnym, tanim, wiąże znaczne ilości wody aż do utworzenia 10-wodzianu ($Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$). Ma uniwersalne zastosowanie w przypadkach związków o nieznanej jeszcze budowie i właściwościach, jak również związków nietrwałych, wrażliwych na działanie innych odczynników.

Siarczan sodowy nie suszy jednak szybko i całkowicie. Stosuje się go przede wszystkim do suszenia wstępnego i usuwania stosunkowo dużych ilości wody. Najłatwiej suszy w roztworach węglowodorów aromatycznych.

Bezwodny siarczan wapniowy ($CaSO_4$). Mało stosowany w pracowniach polskich. Znajduje się w handlu pod nazwą „Drierite". Można go otrzymać przez ogrzewanie wodzianów $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ i $2CaSO_4 \cdot H_2O$ przez 3 godz. w temperaturze 230–240°. Suszy szybko i dokładnie, może być użyty do suszenia większości związków organicznych. Rozpuszczalniki wrzące poniżej 100° można suszyć przez destylację znad bezwodnego siarczanu wapniowego, ponieważ prężność w układzie $2CaSO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ wzrasta wraz z temperaturą (do 100°) bardzo powoli. Jest bardzo cennym środkiem w przypadkach potrzeby całkowitego usunięcia wody. W układzie $2CaSO_4 + H_2O \rightleftharpoons 2CaSO_4 \cdot H_2O$ panuje bardzo niska prężność 0,0004 mm Hg, co daje możność suszenia bardziej dokładnego niż przy użyciu chlorku wapniowego lub siarczanu magnezowego.

Siarczan wapniowy ma stosunkowo ograniczone zdolności absorbowania wody — tylko do ok. 6,6% swej wagi. Dlatego $CaSO_4$ wskazane jest stosować po wstępnym suszeniu, np. za pomocą siarczanu sodowego. Kolejne zastosowanie obu tych środków suszących zapewnia całkowite odwodnienie.

Bezwodny węglan potasowy (potaż, K_2CO_3). Jest środkiem tanim, łatwo dostępnym, nie suszy jednak zbyt dokładnie, ma dość małą zdolność wiązania wody. Stosuje się go do suszenia ketonów, nitryli, estrów, alkoholi, amin wrażliwych na silne alkalia. Nie może być stosowany do suszenia związków o odczynie kwaśnym.

Węglan potasowy znajduje często zastosowanie do wysalania, tj. zmniejszania rozpuszczalności w roztworach wodnych np. alkoholi, amin i ketonów.

Wodorotlenek sodowy i potasowy (NaOH, KOH). Środki te mają dość ograniczone zastosowanie z powodu silnie alkalicznego odczynu, poza tym w obecności wody przyspieszają hydrolizę. Dlatego związki o odczynie kwaśnym oraz estry, amidy, nie mogą być suszone za pomocą wodorotlenków sodowego i potasowego, natomiast stosuje się je najczęściej do suszenia amin. Wobec stosunkowo ograniczonej zdolności wiązania wody przez NaOH i KOH z reguły jest potrzebne suszenie dwukrotne; podczas pierwszego suszenia obserwuje się często oddzielenie warstewki wodnej — potrzebne wskazówki postępowania w takich przypadkach podano na str. 123.

Uwagi. Z wyjątkiem wodorotlenków sodowego i potasowego wszystkie bezwodne środki suszące czy to artykuły handlowe, czy przechowywane dłużej w laboratorium i niezbyt pewnie zabezpieczone powinny być przed użyciem świeżo wyprażone w parownicy na siatce azbestowej. Substancję z parownicą wstawia się następnie do eksykatora w celu ostudzenia uważając, aby nie dotknąć gorącym brzegiem do ścian. Po kilku minutach otwiera się na chwilę kran lub odsuwa pokrywę eksykatora dla wyrównania ciśnień.

Po ostudzeniu należy dokładnie sprawdzić czy substancja została całkowicie odwodniona. W tym celu małą ilość produktu wsypuje się do suchej probówki i ogrzewa palnikiem do ciemnego żaru obserwując starannie czy na zimnych ściankach probówki, blisko wylotu, nie osiadają kropelki wody. Probówka powinna pozostać zupełnie sucha, w przeciwnym razie należy powtórzyć prażenie w parownicy.

Przygotowany bezwodny środek suszący przechowuje się w szczelnie zamkniętych i zaparafinowanych naczyniach. Na etykiecie należy uwidocznić datę suszenia. Po pewnym czasie przechowywania mimo szczelnego zamknięcia należy powtórzyć kontrolę dokładności odwodnienia, ponieważ w pełni bezwodne środki suszące szybko chłoną wodę z otoczenia i tracą swą przydatność.

Środki suszące drogą reakcji chemicznej. Tlenek wapniowy (CaO). Jest stosowany głównie do suszenia alkoholi o małym ciężarze cząsteczkowym. Ponieważ łączy się z wodą drogą chemiczną, po ukończeniu suszenia alkohol oddestylowuje się bezpośrednio znad tlenku wapniowego.

Wapno nie usuwa wody całkowicie. Ostatnie ułamki procentowej zawartości wody usuwa się z alkoholu specjalnymi metodami, np. metodą destylacji znad amalgamatu magnezowego, działaniem metalicznego sodu itd. (p. str. 156).

Pięciotlenek fosforu (P_2O_5). Jest najbardziej aktywnym środkiem suszącym, suszy bardzo szybko i ilościowo. Jest jednak związkiem drogim i bardzo niewygodnym w operowaniu z powodu wielkiej skłonności do łączenia się z wodą. W zetknięciu z atmosferą natychmiast wytwarza syropowatą warstwę kwasu o-fosforowego tracąc swą aktywność na powierzchni. Znajdujący się pod spodem P_2O_5 zachowuje swą aktywność i może być w dalszym ciągu wykorzystany po usunięciu utworzonej syropowatej warstwy.

Pięciotlenek fosforu należy przechowywać w szczelnie zamkniętych słojach, najlepiej na szlif (szlify bez smarowania nie zacierają się). P_2O_5 trzeba przenosić z naczynia do naczynia bardzo szybko i uważnie.

Z wymienionych powodów oraz wobec dość wysokiej ceny pięciotlenku fosforu nie stosuje się go w praktyce studenckiej.

Pięciotlenek fosforu jest używany do szybkiego i dokładnego usuwania stosunkowo niewielkiej ilości wody; suszenie wstępne wykonuje się za pomocą siarczanu sodowego czy magnezowego.

P_2O_5 nie może być używany do suszenia alkoholi, kwasów, ketonów, amin i wszelkich środków o odczynie alkalicznym.

Sód metaliczny. Środek ten, nadzwyczaj aktywny, stosuje się przede wszystkim do suszenia eteru i węglowodorów po uprzednim suszeniu wstępnym za pomocą bezwodnego $CaCl_2$ lub $MgSO_4$. Sód działa tym lepiej, im większa jest jego powierzchnia, a więc w postaci cienkich

płatków lub drutu wytłaczanego bezpośrednio ze specjalnej prasy do suszonego produktu.

Za pomocą sodu nie należy suszyć substancji i rozpuszczalników, które zawierają czynny wodór, a zatem mogą wejść w reakcję chemiczną, a poza tym związków, które reagują z alkaliami lub łatwo ulegają uwodornieniu — alkoholi, fenoli, kwasów, dwuketonów, estrów, aldehydów, ketonów, halogenków alkilowych i niektórych amin.

Z sodem należy obchodzić się jak najostrożniej: bezpośrednie zetknięcie z wodą grozi eksplozją. Sód należy przechowywać pod naftą lub ksylenem, odpadki sodu powinny być składane do jednego słoja z naftą, a następnie w stosownej chwili wyjęte i zniszczone alkoholem metylowym lub denaturatem. W żadnym razie nie wolno wyrzucać skrawków sodu do naczynia z innymi odpadkami. Podczas pracy z sodem cały stół powinien być dokładnie suchy.

Po wyjęciu kawałka metalicznego sodu z nafty wyciera się go lekko bibułą, odcina w przybliżeniu potrzebny kawałek i ewentualnie orientacyjnie waży.

Sód kładzie się na wytarowanym szkiełku zegarkowym, w żadnym razie nie bezpośrednio na szalce wagi. Następnie zważony sód umieszcza się na czystej deseczce lub klocku pokrytym kawałkiem bibuły i ostrym nożem odcina utlenione powierzchnie. Tak oczyszczony sód opłukuje się szybko małą ilością bezwodnego eteru, kroi na możliwie cienkie płatki, które kolejno, w miarę odkrawania, dodaje się do suszonego rozpuszczalnika.

Aby uniknąć obrażeń skóry nie należy dotykać sodu palcami, lecz zawsze przez bibułę. Należy pracować szybko i sprawnie, gdyż powierz-

Tabela 9

Klasa związków	Środek suszący
Alkohol	Bezw. węglan potasowy, bezw. siarczan wapniowy lub magnezowy, wapno niegaszone
Halogenki alkilowe Halogenki arylowe	Bezw. chlorek wapniowy, bezw. siarczan magnezowy, sodowy i wapniowy, pięciotlenek fosforu
Węglowodory nasycone Węglowodory aromatyczne	Bezw. chlorek wapniowy, bezw. siarczan wapniowy, sód metaliczny, pięciotlenek fosforu
Aldehydy	Bezw. siarczan sodowy, magnezowy lub wapniowy
Ketony	Bezw. siarczan sodowy, magnezowy lub wapniowy, bezw. węglan potasowy
Zasady organiczne (aminy)	Stały wodorotlenek sodowy lub potasowy, wapno niegaszone
Kwasy organiczne	Bezw. siarczan sodowy, magnezowy i wapniowy

chnie metalicznego sodu pokrywają się natychmiast warstewką NaOH i stają się nieaktywne. W razie potrzeby można przechować oczyszczone i pokrojone kawałki sodu przez kilka godzin pod bezwodnym eterem.

Stężony kwas siarkowy (H_2SO_4). Używany jest jako środek suszący do wypełniania eksykatorów oraz płuczek do suszenia gazów, poza tym do suszenia bromu.

Suszenie bromu wykonuje się w sposób następujący: w grubościennym rozdzielaczu z doskonale doszlifowanym szczelnym kranem i korkiem górnym wytrząsa się 6—10 minut brom ze stężonym kwasem siarkowym użytym w ilości 5—10% na objętość, następnie dokładnie oddziela warstwy.

Tabela 9 [1] ilustruje, jakie środki suszące mogą być użyte do suszenia poszczególnych klas związków organicznych.

2.1.6.2. SUSZENIE DROGĄ DESTYLACJI

W niektórych przypadkach jako metodę odwadniania stosuje się destylację, wykorzystując fakt powstawania mieszanin azeotropowych dwu- lub trójskładnikowych rozpuszczalników organicznych z wodą, wykazujących minimum temperatury wrzenia.

Omawiana metodyka nie podważa zasady, że substancji niedokładnie wysuszonych, a nie tworzących mieszanin azeotropowych, w żadnym przypadku destylować nie należy (por. str. 120).

Destylacja wilgotnego benzenu jest metodą osuszania — pierwsza, najlotniejsza frakcja stanowi mieszaninę azeotropową o minimum temp. wrzenia, zawierającą 29,6% wody; po jej oddestylowaniu otrzymuje się już bezwodny benzen. Destylacja nie umożliwia jednak odwodnienia ilościowego. Benzen absolutnie bezwodny do celów specjalnych lub adsorpcji chromatograficznej przygotowuje się przez suszenie metalicznym sodem.

Przez destylację można odwodnić analogicznie czterochlorek węgla, toluen, ksylen, heksan, chlorek etylenu, eter naftowy, nitrobenzen, aniline.

Odrzucenie pierwszej frakcji w ilości około 10% całego destylatu pozwala uzyskać w dalszej frakcji bezwodny już produkt.

Po zebraniu przedgonu zaleca się przerwać destylację, rozmontować zestaw — chłodnicę i ewentualnie przedłużacz przepłukać acetonem, alkoholem i dobrze wysuszyć. W ten jedynie sposób można usunąć przylegające do powierzchni szklanych krople wody, które pojawiają się w toku destylacji przedgonu, a które mogą następnie, porywane mechanicznie, przedostawać się powoli do dalszej bezwodnej już frakcji.

Również krople wody tkwiące w rurce bocznej kolbki destylacyjnej należy usunąć po zdjęciu chłodnicy przez bezpośrednie ogrzewanie płomieniem palnika.

Na zasadzie tworzenia się mieszaniny azeotropowej z benzenu i wody o niskiej temp. wrzenia opiera się np. techniczne osuszanie kwasów tłuszczowych, jak walerianowego, kapronowego i innych: surowy kwas miesza się z benzenem i destyluje. W pierwszej frakcji destyluje mieszanina azeotropowa benzenu i wody (temp. wrzenia 69,3°), następnie benzen i wreszcie bezwodny kwas tłuszczowy.

Na zasadzie wykorzystania tworzenia się potrójnej mieszaniny azeotropowej o minimum temp. wrzenia opiera się odwadnianie fruktozy. Wilgotną fruktozę rozpuszcza się w alkoholu absolutnie bezwodnym, dodaje benzen i destyluje. Pierwszą frakcję stanowi mieszanina alkoholu, benzenu i całej ilości (ok. 18%) wody (temp. wrzenia 64°), drugą — mieszanina podwójna benzenu i alkoholu (temp. wrzenia 68,3°). Po oddestylowaniu tej frakcji pozostałość jest alkoholowym roztworem bezwodnej fruktozy, z którego cukier wydziela się po częściowym zagęszczeniu.

Przykładem odwadniania w wyniku destylacji i hydrolizy jest otrzymywanie absolutnie bezwodnego alkoholu etylowego (99,9%) z handlowego absolutnego (99,5%).

Absolutny alkohol handlowy miesza się z niewielką ilością (kilka procent) wysokowrzącego estru, np. bursztynianu etylu, dodaje kilka skrawków metalicznego sodu i destyluje. Hydroliza estru zachodząca pod katalitycznym działaniem etylanu przebiega z pochłanianiem wody zawartej w osuszanym alkoholu.

$$RCOOC_2H_5 + C_2H_5ONa + H_2O \longrightarrow RCOONa + 2C_2H_5OH$$

2.1.7. CHROMATOGRAFIA KOLUMNOWA

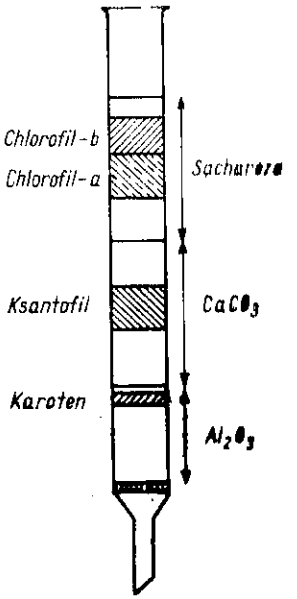
Chromatografia adsorpcyjna jest bardzo skuteczną metodą rozdzielania mieszanin związków organicznych w wyniku wielokrotnych, selektywnych procesów adsorpcji, zachodzących na aktywnych powierzchniach tzw. adsorbentów. Zjawisko to jest bardzo złożone, odgrywają w nim rolę zarówno siły wynikające z polarności adsorbentu, z polarności i polaryzacyjności związków adsorbowanych, jak i sił Van der Waalsa. Spośród różnych metod chromatograficznych — chromatografia kolumnowa jest najbardziej odpowiednia do celów preparatywnych.

Szczególnie cenne usługi oddaje ona w przypadku złożonych mieszanin stosunkowo niewielkich ilości substancji, których rozdzielenie za pomocą krystalizacji lub procesów destylacyjnych nie daje rezultatu i jest praktycznie nieosiągalne, zwłaszcza gdy chodzi o związki wysokowrzące i wrażliwe na działanie temperatury.

Związki o bardzo zbliżonej budowie chemicznej, jak np. a- i b-chlorofil (barwniki liści), izomeryczne karoteny (barwniki marchwi), których nie udaje się rozdzielić nawet przez wielokrotną krystalizację, mogą być rozdzielone za pomocą chromatografii.

Na przykład jeżeli roztwór zawierający mieszaninę barwników przeprowadza się przez kolumnę wypełnioną bezbarwnym adsorbentem, np. tlenkiem glinowym Al_2O_3, poszczególne barwniki zatrzymają się na różnych poziomach, najsilniej zaadsorbowane u góry, inne zaś o mniejszym

powinowactwie adsorpcyjnym, w warstwach niższych, tworząc barwne pasma. Początkowo rozdzielenie pasm nie jest jeszcze wyraźne; dopiero po następnym przesączeniu przez kolumnę świeżych porcji pierwotnego lub innego rozpuszczalnika uzyskuje się wyraźne rozdzielenie poszczególnych pasm na powierzchni całej kolumny. Zespół pasm nazywamy chromatogramem, a opisaną czynność rozwijaniem chromatogramu.



Ryc. 104. Chromatogram barwników liści.

Ryc. 104 przedstawia klasyczny przykład rozdzielenia barwników liści na zespole adsorbentów: Al_2O_3, $CaCO_3$, sacharoza.

Wykonanie takiego rozdzielenia nie jest łatwe, wymaga dużej wprawy i staranności i nie nadaje się do ćwiczeń studenckich. Warunkiem uzyskania powodzenia jest doskonałe wysuszenie adsorbentów i rozpuszczalników.

Poszczególne składniki chromatogramu wyodrębnia się przez wysunięcie całego wypełnienia z kolumny (za pomocą tłoka odpowiedniej średnicy) na arkusz papieru, rozcięcie poszczególnych pasm i wreszcie ich ekstrakcję odpowiednim rozpuszczalnikiem. Proces ten nazywa się eluowaniem.

Inny sposób wyodrębniania składników chromatogramu polega na wymywaniu kolumny odpowiednio dobranymi rozpuszczalnikami, tak aby poszczególne barwne pasma stopniowo przesuwały się ku dołowi kolumny przechodząc do przesączu. Każdą z tych barwnych frakcji zbiera się do oddzielnej kolby stożkowej.

Z reguły związki organiczne są silnie adsorbowane. Szczególnie duże powinowactwo adsorpcyjne mają związki zawierające grupy wodorotlenowe; alkohole są silniej adsorbowane niż ketony i estry i znacznie silniej niż węglowodory.

Powinowactwo adsorpcyjne z niepolarnych rozpuszczalników, takich jak benzen, heksan, znacznie się zmniejsza po dodaniu alkoholu lub innych rozpuszczalników polarnych. Rozpuszczalniki te są zatem bardzo odpowiednie do usuwania, tj. ekstrahowania, poszczególnych pasm adsorpcyjnych z kolumny (eluatory), a dodane w minimalnych ilościach do rozpuszczalników niepolarnych ułatwiają rozsuwanie pasm, tj. rozwijanie chromatogramu. Takie zachowanie się alkoholu i innych rozpuszczalników polarnych wyjaśnia ich duże powinowactwo do aktywnej powierzchni adsorbentu, rezultatem czego jest usuwanie słabiej zaadsorbowanych substancji.

Metoda chromatograficzna została odkryta przez rosyjskiego botanika Cwieta w r. 1906, pracującego w owym czasie na Uniwersytecie Warszawskim. Szersze jej zastosowanie jako metodyki chemii organicznej datuje się od r. 1931, od szeregu ulepszeń wprowadzonych przez Kuhna [6], który po raz pierwszy, stosując chromatografię kolumnową rozdzielił barwnik marchwi na α-, β- i γ-karoten. Metoda ta przyniosła wspaniałe rezultaty w dziedzinie rozdzielania i oczyszczania barwników naturalnych, a następnie w dziedzinie tak ważnych związków, jak witaminy, hormony i enzymy.

Za pomocą adsorpcji chromatograficznej rozwiązano szereg niezwykle trudnych i ważnych problemów takich, jak np. rozdzielenie hormonów męskich [7], hormonów nadnercza [8], glikozydów nasercowych [9], alkaloidów [10] i wielu innych. Można powiedzieć, że poznanie budowy, a co za tym idzie, szerokie stosowanie witamin i hormonów byłoby niemożliwe bez znajomości tej metody. Współcześnie chromatografia kolumnowa jest powszechnie stosowaną metodą rozdzielania i oczyszczania niemal wszystkich klas związków organicznych.

Metoda ta oddaje cenne usługi w oczyszczaniu substancji, których barwa, np. żółta, jest zanieczyszczeniem nie dającym się usunąć ani przez krystalizację, ani przez odbarwianie węglem. Oczyszczanie chromatograficzne opiera się na większym powinowactwie adsorpcyjnym związków barwnych silniej nienasyconych.

Substancje słabo zabarwione, np. jasnożółte, mogą dać silnie zabarwione pasmo adsorpcyjne, ponieważ zanieczyszczenia (żółte) są silnie adsorbowane, a ponadto może nastąpić rozdzielenie na składnik intensywnie żółty oraz bezbarwny, który nie zaadsorbowany (mniejsze powinowactwo) przejdzie do przesączu.

Rozdzielanie substancji bezbarwnych jest o wiele trudniejsze; śledzenie postępu rozdzielania wymaga specjalnych metod. W przypadkach gdy substancje bezbarwne dają silną fluorescencję w świetle nadfioletowym, posługując się zwykłą lampą rtęciową można w zaciemnionym pokoju śledzić rozdzielanie i przesuwanie wzdłuż kolumny chromatograficznej (wskazana ze szkła Pyrex) fluoryzujących składników lub zanieczyszczeń. W ten sposób np. oczyszcza się techniczny antracen: antracen daje niebieskofioletową fluorescencję, karbazol — niebieską, naftacen nie fluoryzuje.

Śledzenie chromatograficznego rozdziału substancji bezbarwnych, niefluoryzujących umożliwiają następujące metody:

a) przemiana substancji bezbarwnej w barwną pochodną, np. węglowodorów aromatycznych w pikryniany, alkoholi w 3,5-dwunitrobenzoesany. W ten sposób składnik mieszaniny, który utworzy pochodną, może być łatwo śledzony;

b) zastosowanie barwnych indykatorów pozwala uwidocznić pasma niektórych składników;

c) zastosowanie specjalnych odczynników reagujących z niektórymi składnikami rozdzielanej mieszaniny z utworzeniem barwnych pochodnych. Po wyjęciu wypełnienia z kolumny pociąga się pędzelkiem wąski odcinek wzdłuż chromatogramu roztworem odczynnika, który pozwala uwidocznić odpowiednie pasma.

Najszersze zastosowanie znajduje chromatograficzne rozdzielanie bezbarwnych związków organicznych metodą tzw. chromatogramu płynnego, tj. frakcjonowanego eluowania, bez potrzeby tworzenia barwnych połączeń. Z tą właśnie najprostszą w wykonaniu metodą powinni zapoznać się studenci, aby móc ją stosować zamiast lub obok krystalizacji.

Oczywiście w przypadkach skomplikowanych mieszanin, opanowanie metody chromatogramu płynnego nie jest łatwe, wymaga dużego doświadczenia, nie może zatem wchodzić w zakres ćwiczeń.

Chromatografia kolumnowa znajduje zastosowanie głównie do:

a) oczyszczania substancji; b) rozdzielania mieszanin; c) zagęszczania substancji z rozcieńczonych roztworów (ze źródeł naturalnych).

Chromatograficzne oczyszczanie związków organicznych daje często doskonałe wyniki tam, gdzie inne metody zawodzą lub wymagają bardziej pracochłonnych czynności. Rozpuszczenie substancji w odpowiednim rozpuszczalniku i jednorazowe przesączenie przez kolumnę np. z tlenkiem glinowym, pozwala często usunąć uparcie tkwiące ciemne lub żółte zabarwienie. Zabarwiające zanieczyszczenie zostaje zazwyczaj silnie zaadsorbowane w górnej części kolumny, a prawie bezbarwny płyn przechodzi do przesączu. Kolumnę należy jeszcze przemyć kilkakrotnie czystym rozpuszczalnikiem. Posuwanie się substancji można często śledzić w świetle promieni nadfioletowych. Po zakończeniu rozdzielania czystą substancję otrzymuje się po odparowaniu rozpuszczalnika.

W analogiczny sposób można oddzielić trudne do usunięcia w inny sposób koloidalne zanieczyszczenia metalami, np. selenem lub palladem, użytymi do reakcji odwodornienia lub redukcji.

Związki tlenowe są znacznie silniej adsorbowane od węglowodorów. Szczególnie wielkie powinowactwo adsorpcyjne mają związki wodorotlenowe, alkohole są silniej adsorbowane niż ketony i estry.

Metoda płynnego chromatogramu, tj. frakcjonowanego wymywania substancji zaadsorbowanej na kolumnie, znajduje szerokie zastosowanie do rozdzielania mieszanin związków bezbarwnych, zwłaszcza pochodzących ze źródeł naturalnych. Mieszaniny substancji naturalnych są szczególnie złożone i nie często można je rozdzielić innymi metodami.

Badany roztwór sączy się wolno przez kolumnę adsorpcyjną stosując lekkie ssanie lub tłoczenie (str. 134), przesącz zawierający niezaadsorbowane substancje zbiera się do kolby stożkowej jako frakcję 1. Dalsze czynności obejmują rozwijanie chromatogramu i frakcjonowane wymywanie (eluowanie) tym samym rozpuszczalnikiem, następnie z dodatkiem

rozpuszczalnika bardziej polarnego i ewentualnie innym rozpuszczalnikiem o wzrastającej polarności. Spływające frakcje przesączu zbiera się oddzielnie w mniej więcej jednakowych ilościach. Zbiera się zazwyczaj kilka do kilkunastu frakcji. W przypadku złożonych mieszanin składników o podobnych właściwościach, zwiększa się liczbę frakcji do kilkudziesięciu.

W ten sposób uzyskuje się już pierwsze rozdzielenie mieszaniny na frakcje składników nie adsorbowanych i adsorbowanych coraz silniej przez adsorbent. Poszczególne frakcje z kolei odparowuje się i bada (np. oznaczenie temp. topnienia) — otrzymuje się wtedy bądź już czyste substancje, bądź jeszcze mieszaniny, które oczyszcza się dalej przez ponowną chromatografię lub innymi metodami.

Do frakcjonowanego wymywania zaadsorbowanych substancji używa się rozpuszczalników, o których wiadomo, że w pewnym stopniu rozpuszczają oddzielany składnik; jeżeli właściwości substancji rozdzielanych nie są znane, stosuje się mieszaniny rozpuszczalników o wzrastającej polarności, najczęściej dodając niewielki, lecz wzrastający procent alkoholu etylowego 0,1—1%. Do rozdzielania lub oczyszczenia mieszaniny związków organicznych należy w każdym indywidualnym przypadku dobrać potrzebny skład rozpuszczalników.

Pewne ogólne wskazówki są podane w dalszym ciągu niniejszego rozdziału, poza tym szereg przykładów rozdzielania związków naturalnych przynoszą prace oryginalne [11]. Zawsze wskazane jest wykonanie wstępnej próby orientacyjnej z małą ilością materiału. Poza tym, podobnie jak w przypadku innych metod empirycznych, potrzebna jest zawsze pewna doza inwencji eksperymentatora. Niejednokrotnie selektywny rozdział składników mieszaniny udaje się bardzo dobrze, zwłaszcza po uzyskaniu pewnego doświadczenia.

2.1.7.1. ZESTAWY DO CHROMATOGRAFII

Zasadniczą część każdego zestawu do chromatografii kolumnowej stanowi rura (kolumna) ze szkła obojętnego, np. Jena, której wymiary zależą od skali przeprowadzanego rozdziału. Przeciętnie używa się rur średnicy 1—5 cm, długości 15—30 cm; mieszczą one 10—100 g adsorbentów, co wystarcza do adsorpcji 0,1 — kilku gramów substancji.

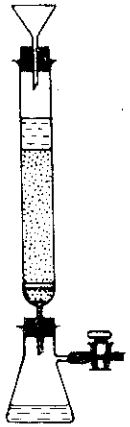
Do małych ilości substancji, 0,1—0,5 g, wygodne są następujące wymiary kolumny: średnica 1,5 cm, długość 22 cm; może ona mieścić 10 do 20 g np. Al_2O_3. Najczęściej używany stosunek adsorbentu do adsorbowanej substancji wynosi 30 : 1.

Rozróżnia się zasadniczo dwa typy konstrukcji dolnego zamknięcia kolumn zależnie od tego: a) czy stosuje się chromatogram płynny, b) czy uzyskany chromatogram rozdziela się przez rozcięcie na poszczególne

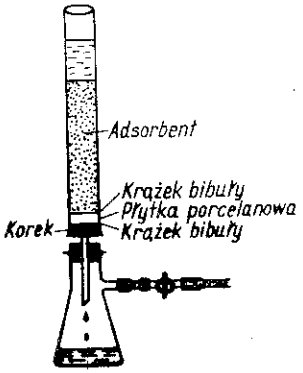
barwne pasma. Potrzebna jest wtedy konstrukcja umożliwiająca wysunięcie całego wypełnienia z kolumny.

1. Do celów chromatogramu płynnego najwygodniejszy jest zestaw podany na ryc. 105.

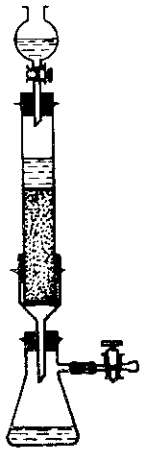
Dolna część kolumny jest zwężona. W miejscu zwężenia umieszcza się w rurach szerszych płytkę perforowaną porcelanową, przykrytą krążkiem



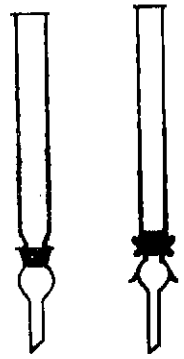
Ryc. 105. Zestaw do chromatografii.



Ryc. 106. Zestaw do chromatografii.



Ryc. 107. Zestaw do chromatografii.



Ryc. 108. Rurki do chromatografii na szlif.

bibuły, w rurach zaś węższych, do 2 cm średnicy, jako podstawa dla adsorbentu wystarcza niezbyt mocno ściśnięty zwitek waty; na watę kładzie się jeszcze krążek bibuły.

Za pomocą szczelnego korka kolumnę umocowuje się w kolbie ssawkowej, zaopatrzonej w kran prowadzący do pompy wodnej. Ulepszeniem jest zaopatrzenie kolumny w kran (ryc. 110), co pozwala na lepszą kontrolę przepływu płynu; kran przy kolbie ssawkowej nie jest już wtedy konieczny. W górnym wylocie kolumny umieszcza się wkraplacz.

2. Konstrukcja umożliwiająca wysuwanie wypełnienia z kolumny składa się z rurki o równomiernej średnicy na całej długości; stworzenie podstawy dla adsorbentu może być rozwiązane w różny sposób.

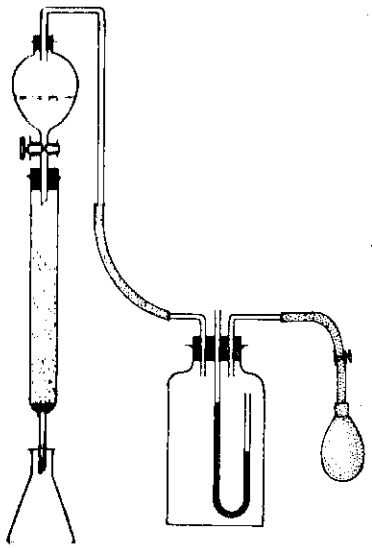
a) Dolny koniec kolumny zamyka się korkiem, w którym tkwi węższa rurka odprowadzająca, korek przykrywa krążkiem bibuły, na nim umieszcza zwitek waty (jeśli rura jest szersza — perforowaną płytkę porcelanową) i znów krążek bibuły (ryc. 106).

b) Inny sposób polega na umocowaniu kolumny w przedłużaczu na perforowanej płytce (ryc. 107) lub grubej siatce miedzianej, przykrytej zwitkiem waty.

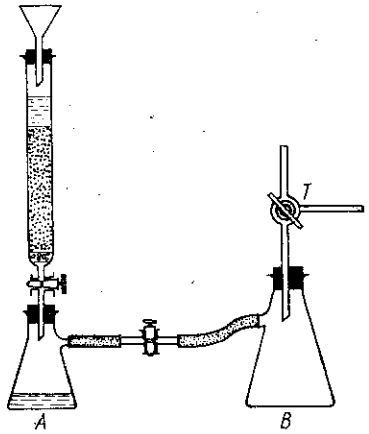
c) Wygodne są w użyciu kolumny chromatograficzne łączone za pomocą szlifów (ryc. 108).

Dla przyśpieszenia eluowania stosuje się słabe ssanie (ok. 650 mm Hg) przez połączenie z pompą wodną lub lepiej — słabe tłoczenie. Zmniejszenie ciśnienia powoduje tworzenie się kanalików w napełnieniu lub odparowywanie rozpuszczalnika, co może doprowadzić do wykrystalizowania substancji.

Praktyczny zestaw z zastosowaniem tłoczenia podaje ryc. 109.



Ryc. 109. Zestaw do chromatografii.



Ryc. 110. Zestaw do chromatografii.

Tłoczenie jest wskazane zwłaszcza wtedy, gdy używane rozpuszczalniki są bardzo lotne, zabezpiecza ono bardziej równomierny przepływ cieczy.

W Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Łodzi stosuje się z dobrymi wynikami metodę słabego ssania używając zestawu, pozwalającego na dobrą regulację szybkości przepływu cieczy (ryc. 110).

Kolumna chromatograficzna, zaopatrzona w kran jest umieszczona w kolbie ssawkowej połączonej z drugą większą kolbą (bezpieczeństwa) i regulatorem ciśnienia. Kran trójdrożny (T), znajdujący się w kolbie bezpieczeństwa, pozwala na dowolne zwiększenie ciśnienia przez dopuszczanie powietrza. W razie zbyt szybkiego przepływu rozpuszczalnika przez chromatogram zwiększa się panujące ciśnienie za pomocą trójdrożnego kurka (T), zazwyczaj wystarcza jednak zamknięcie kranu łączącego kolby A i B.

2.1.7.2. ADSORBENTY

Poniżej podano najczęściej stosowane w chromatografii kolumnowej środki adsorpcyjne, uszeregowane zgodnie z malejącą aktywnością względem związków niepolarnych: krzemian magnezowy, tlenek glinowy, żel krzemionkowy, węglan wapniowy, siarczan wapniowy, sacharoza, skrobia, proszek celulozowy. Każdy ze stosowanych adsorbentów powinien być subtelnym proszkiem o równomiernej wielkości ziaren.

Aktywność adsorbentów nieorganicznych zwiększa się przez ogrzewanie w temp. 200—250°. Aktywność adsorbentów zwiększa się również

Tabela 10

Adsorbent	Zawartość wody dla stopnia aktywności				Zastosowanie
	II	III	IV	V	
Tlenek glinowy zas. I					Alkaloidy, aminy, węglowodory, barwniki, usuwanie wody i nadtlenków z eteru.
Tlenek glinowy obojętny I	3%	6%	10%	15%	Alkaloidy, ketosterydy, glikozydy, witaminy, suszenie acetonu i octanu etylu
Tlenek glinowy kwaśny I					Barwniki używane do środków żywnościowych.
Żel krzemionkowy I	10%	12%	15%	20%	Kwasy karboksylowe, węglowodory, alkohole alifatyczne, sterydy.
Krzemian magnezowy I	7%	15%	25%	35%	Antrachinony, flawony, glikozydy, acetylowe pochodne cukrów, sterydy obojętne.

ze wzrostem polarności związków adsorbowanych. Z tego powodu woda jest bardzo silnie adsorbowana, po czym powierzchnia adsorbentu traci już swą aktywność względem mniej polarnych związków. Najbardziej uniwersalnym środkiem, najczęściej stosowanym w praktyce, jest tlenek glinowy (Al_2O_3). Do chromatografii nadają się jedynie handlowe gatunki z napisem „do chromatografii". Tlenek glinowy firmy Woelm jest produkowany w trzech postaciach: zasadowej, obojętnej i kwaśnej.

Tlenek glinowy bez dodatkowej specyfikacji ma charakter słabo zasadowy, nie nadaje się do chromatografii związków o charakterze kwaśnym oraz wrażliwych na środowisko zasadowe — w tych przypadkach można zastosować żel krzemionkowy.

Stopień aktywności częściej używanych adsorbentów oznacza się w skali pięciostopniowej I, II, III, IV, V. Wartościowy gatunek tlenku glinowego, standaryzowany wg Brockmanna, jest alkaliczny i posiada

stopień aktywności II — III. Inne „aktywowane" tlenki glinowe wymagają aktywowania przed użyciem i oznaczenia stopnia tej aktywności. Najwyższą aktywność (I) posiadają adsorbenty całkowicie bezwodne. Niższe stopnie aktywności osiąga się przez dodanie pewnej ilości wody. Konwencjonalne stopnie aktywności tlenku glinowego odpowiadają następującej zawartości wody: I — 0%; II — 3%; III — 4,5—6%; IV — 9,5%; V — 13%.

W dalszej części niniejszego rozdziału podano sposób przygotowania tlenku glinowego o aktywności I ze zwykłego gatunku „do chromatografii". Sposoby zmniejszania tej aktywności oraz metodę standaryzowania, tj. oznaczania stopnia aktywności podaje Brockmann i Schodder [12].

Tabela 10 [13] zawiera zestawienie niektórych adsorbentów (firmy Woelm) stosowanych do chromatografii różnych grup związków organicznych.

Przygotowanie tlenku glinowego o stopniu aktywności I. Kolbę kulistą poj. 1 l z długą szyją zaopatruje się w korek gumowy z dwoma otworami, w jednym umieszcza się termometr sięgający dna kolby, w drugim kran. Kolbę wypełnia się do około $^1/_2$ objętości tlenkiem glinowym do chromatografii, uprzednio kilka razy przemytym na lejku sitowym wodą destylowaną i alkoholem metylowym (metanol należy dokładnie odsączyć). Kran kolby łączy się za pomocą dłuższego odcinka grubościennego węża gumowego z aparaturą próżniową, włącza powoli pompę wodną, po czym ogrzewa, początkowo ostrożnie, dno i ściany kolby dużym płomieniem palnika poruszając nim stale tak, aby nie ogrzewać w jednym punkcie.

Początkowo duże ilości wilgoci kondensują się w górnych częściach szyjki kolby; usuwa się je ogrzewając palnikiem. Po usunięciu widocznych kropel wody ogrzewa się energicznie w temp. 190—210° (proszek w kolbie sprawia wrażenie wrzenia). Należy wstrząsać kolbą, aby zapobiec przerzuceniu tlenku glinowego do pompy. Ogrzewanie prowadzi się do zaniku „wrzenia" proszku (ok. 1 godz.), po czym pozostawia do ostygnięcia pod zmniejszonym ciśnieniem i zamyka kran. Tak przygotowany Al_2O_3, jeżeli jest przechowywany w szczelnie zamkniętym naczyniu, zachowuje swoją aktywność przez dłuższy czas.

Przygotowanie adsorbentów o niższych stopniach aktywności. Zależnie od potrzebnego stopnia aktywności oblicza się ilość cm^3 wody (np. wg tab. 10) potrzebną do nawilżenia określonej ilości adsorbentu. Następnie do suchego słoika lub butelki zaopatrzonej w szczelne zamknięcie, o objętości dwukrotnie większej w stosunku do przygotowywanego adsorbentu, wlewa się obliczoną objętość wody i wstrząsa, aby możliwie równomiernie zwilżyć ścianki naczynia. Z kolei wprowadza się do naczynia zważony adsorbent i wstrząsa starannie, aby rozbić wszystkie początkowo powstałe grudki.

Adsorbent przygotowuje się co najmniej 2 godz. (lepiej 12 godz.) przed użyciem i przechowuje w szczelnie zamkniętym naczyniu.

Oznaczanie stopnia aktywności. Przytoczona poniżej metoda, opracowana przez Brockmanna i Schoddera [12] opiera się na przeprowadzeniu chromatografii pięciu par barwników i zaobserwowaniu położenia odpowiednich pasm adsorpcyjnych w zależności od stopnia aktywności adsorbentu.

Wykonanie: badany środek adsorpcyjny wprowadza się do małej kolumny (o wymiarach 1,5 cm × 10 cm) do wysokości 5 cm, po czym na wierzch kładzie płytkę porowatą lub sączek. Następnie po 20 mg każdej z par barwników (świeżo krystalizowanych i wysuszonych) rozpuszcza się w kolbie miarowej poj. 50 ml w 10 ml benzenu (cz. d. a.) i uzupełnia do 50 ml benzyną (cz. d. a.).

10 ml tak przygotowanego roztworu barwników wprowadza się do kolumny, a następnie rozwija 20 ml mieszaniny benzen/benzyna (1 : 4) z szybkością przepływu 20—30 kropli na minutę. Poszczególne stopnie aktywności wynikają z położenia odpowiednich pasm na chromatogramie (tabela 11).

Tabela 11

Aktywność	I	II		III		IV		V
Roztwór testowy	1	1	2	2	3	3	4	5
Pasmo górne	Metoksyazobenzen		Żółcień sudanowa		Czerwień sudanowa III		Aminoazobenzen	Hydroksyazobenzen
Pasmo dolne	Azobenzen	Metoksyazobenzen	Metoksyazobenzen	Żółcień sudanowa	Żółcień sudanowa	Czerwień sudanowa III	Czerwień sudanowa III	Aminoazobenzon
Przesącz	—	Azobenzen	—	Metoksyazobenzen	—	Żółcień sudanowa	—	-

Żółcień sudanowa — barwnik otrzymywany ze zdwuazowanej aniliny i β-naftolu,
Czerwień sudanowa — barwnik otrzymywany ze zdwuazowanej benzydyny i β-naftolu.

2.1.7.3. NAPEŁNIANIE KOLUMNY

Kolumnę umieszcza się pionowo w łapie i po sformowaniu dolnej podstawy (por. str. 133) kładzie krążek bibuły, po czym dodaje odważony adsorbent proporcjonalnie do użytej ilości substancji. Al_2O_3 np. używa się najczęściej w stosunku 30 części na 1 część substancji (przeciętnie 10—30 g Al_2O_3/1 g).

Adsorbent można dodawać na sucho lub w postaci zawiesiny w odpowiednich rozpuszczalnikach. Pierwszy sposób daje dobre wyniki i jest łatwiejszy w wykonaniu, zwłaszcza dla początkujących.

1. Napełnianie na sucho. Adsorbent dodaje się małymi porcjami, pierwsza porcja jest zazwyczaj dwukrotnie większa od następnych. Nakładany proszek należy od razu ubijać; w kolumnach o średnicy ok. 1 cm ubija się za pomocą pałeczki szklanej z rozszerzonym końcem o średnicy nieco mniejszej niż średnica rurki, tak, aby swobodnie można ją było przesuwać. Koniec dość grubej pałeczki szklanej rozgrzewa się w płomieniu do czerwoności, potem rozpłaszcza do potrzebnej średnicy

przylskając poziomo do równej powierzchni azbestu. W kolumnach szerszych ubija się adsorbent tłuczkiem z twardego drzewa o rozszerzonym dolnym końcu; powierzchnia tej części, o około 1/4 mniejsza od powierzchni dna kolumny powinna być w środku lekko wypukła. Podczas ubijania należy przede wszystkim zwrócić uwagę na mocne uciskanie części adsorbentu przylegających do ścian. W kolumnach o większych średnicach dobrze jest spuszczać tłuczek z wysokości 3—6 cm, a podczas podnoszenia w górę nadawać mu lekki ruch obrotowy.

Po napełnieniu kolumnę umieszcza się w kolbie ssawkowej i stosując bardzo słabe ssanie lekko ubija powierzchnię pałeczką lub tłuczkiem, zwłaszcza po brzegach, przez 1—2 minuty, w kolumnach szerszych dotąd, aż uniesienie tłuczka w górę nie spowoduje podniesienia chmury pyłu. Uzyskuje się w ten sposób napełnienie wolne od rys i kanalików.

Ilość adsorbentu powinna być tak dobrana, aby co najmniej 1/5 część kolumny lub więcej pozostawała nie wypełniona.

2. Napełnianie na mokro. Adsorbent zawiesza się najlepiej w eterze naftowym (temp. wrzenia 60—80°) lub w rozpuszczalniku, użytym do przygotowania roztworu substancji; potem stale wstrząsając wprowadza się tę zawiesinę małymi porcjami do kolumny. Po każdej dodanej porcji należy zastosować bardzo łagodne ssanie. Powierzchnia adsorbentu powinna być zawsze przykryta płynem.

Napełnienie „na mokro" można również wykonać w sposób następujący: w rozdzielaczu o dużym świetle przepływu w kranie, w którym jest zamontowane mieszadło szybkoobrotowe, umieszcza się zawiesinę adsorbentu w rozpuszczalniku. Następnie eneregicznie mieszając wprowadza się ją do kolumny. Adsorbent osiada równomiernie pod własnym ciężarem, czemu pomaga jeszcze uderzenie ręką w brzegi kolumny. Uzyskane napełnienie jest wtedy wolne od kanalików i pęcherzyków powietrza.

2.1.7.4. WYBÓR ROZPUSZCZALNIKA I PŁYNÓW WYMYWAJĄCYCH (ELUATORÓW)

Wybór rozpuszczalnika zależy przede wszystkim od rozpuszczalności produktu chromatografowanego. Przygotowany roztwór powinien być rozcieńczony, przeciętnie około 1%. Adsorpcja na tlenku glinowym przebiega najkorzystniej z eteru naftowego, heksanu, benzenu lub czterochlorku węgla.

Zdolność do adsorbowania się związków organicznych zależy przede wszystkim od wielkości cząsteczki, jej polarności i polaryzacyjności.

Powinowactwo względem polarnych środków adsorpcyjnych różnych klas związków organicznych maleje w przybliżeniu w następującym porządku: kwasy karboksylowe > alkohole > amidy kwasowe > aminy I-rzęd. > aldehydy i ketony > estry > związki nitrowe i aminy III-rzęd. > etery > haloidki alkilowe.

Na tej samej zasadzie oparte jest powinowactwo rozpuszczalników do

adsorbentów, z czego wynika, że związek organiczny jest zawsze silniej adsorbowany z rozpuszczalnika niepolarnego niż z polarnego — natomiast już zaadsorbowany będzie tym silniej wypierany, im bardziej polarny jest dany rozpuszczalnik z powodu większego powinowactwa do adsorbentu. Na tej podstawie opiera się wybór układów rozpuszczalni-

Tabela 12

1	Eter naftowy	7	Czterohydrofuran	14	Woda
2	Czterochlorek węgla	8	Octan etylu	15	Kwas octowy
3	Dwuchloroetylen	9	Pirydyna	16	Kwas octowy/woda
4	Benzen	10	Aceton	17	Pirydyna/alkohol
5	Chloroform (wolny od alkoholu)	11	n-Butanol		
		12	Etanol		
6	Eter dwuetylowy	13	Metanol		

ków zarówno do rozwijania chromatogramów, jak i eluowania poszczególnych pasm lub składników rozdzielanej mieszaniny (chromatogram płynny). Zgodnie ze wzrastającą zdolnością wypierania zaadsorbowanych substancji z adsorbentu można uszeregować stosowane rozpuszczalniki w kolejności podanej w tabeli 12.

Takie rozpuszczalniki jak eter naftowy, benzen, mają małe powinowactwo do adsorbentu, stąd stanowią bardzo dobre podłoże dla substancji. Natomiast związki tlenowe polarne wykazują same dość duże skłonności adsorpcyjne, decydujące o ich działaniu wypierającym na zaadsorbowaną substancję. Rozpuszczalniki te nadają się do rozwijania i rozpuszczania poszczególnych pasm i związków.

2.1.7.5. ROZWIJANIE I WYMYWANIE CHROMATOGRAMU

Rozwijanie chromatogramu rozpoczyna się z reguły od użycia rozpuszczalnika, w którym rozpuszczono substancję — jeżeli jednak nie uzyskuje się rozdzielenia pasm, należy dodać niewielką ilość (0,5% do 2%) rozpuszczalnika bardziej polarnego: alkoholu metylowego, etylowego, acetonu. Do eluowania poszczególnych pasm, dla związków znanych wybiera się rozpuszczalniki na podstawie ich rozpuszczalności; w przypadku substancji dotąd nie opisanej używa się różnych układów o większej zawartości związków polarnych, np. eter lub aceton/metanol, chloroform/etanol, itp. (por. str. 132).

W metodzie chromatogramu płynnego wybór rozpuszczalnika do rozdzielenia związków o budowie nieznanej jest bardzo trudny i musi być oparty na różnych próbach orientacyjnych i inwencji badacza. Do frakcjonowanego wymywania związków z grup steroli, glikozydów, alkaloidów stosowano np. następujące mieszaniny: benzen, benzen/eter (1 : 1), eter, chloroform/eter (1 : 1), chloroform, mieszaniny chloroform/metanol

o zawartości metanolu od 1 do 60%. W rzadkich przypadkach stosowano adsorpcję na Al_2O_3 z roztworu metanolu, rozwijano chromatogram za pomocą metanolu i jego mieszaniny z wodą, a ekstrahowano bardzo rozcieńczonym kwasem octowym, np. 0,02 n.

Należy zwrócić uwagę, aby rozpuszczalniki niepolarne, używane do chromatografii, były dokładnie bezwodne; jest to warunek niezbędny do uzyskania dobrych rezultatów. Sposoby suszenia typowych rozpuszczalników podano na str. 154.

2.1.7.6. WYKONANIE ADSORPCJI CHROMATOGRAFICZNEJ

Po wypełnieniu kolumny adsorbentem na górną powierzchnię nakłada się krążek bibuły lub zwitek waty w celu zabezpieczenia od naruszenia powierzchni podczas nalewania cieczy. Następnie, jeżeli kolumna była napełniana na sucho, nasyca się i przemywa warstwę adsorbentu czystym rozpuszczalnikiem stosując jednocześnie bardzo słabe ssanie lub tłoczenie. Należy tak uregulować szybkość przepływu zarówno rozpuszczalników, jak i roztworu, aby uzyskać przepływ 4—10 cm^3/minutę przez kolumnę średnicy do 2 cm, a 20—40 cm^3/minutę przez kolumny średnicy około 5 cm. Wolniejsze tempo, np. 2—3 cm^3/minutę, jest zupełnie dopuszczalne, nie należy natomiast przekraczać podanych szybkości. Roztwór i rozpuszczalniki wprowadza się do kolumny przez wkraplacz, powierzchnia adsorbentu powinna być stale pokryta płynem od chwili nalania pierwszych porcji rozpuszczalnika do ukończenia całego procesu. W przeciwnym razie kolumna może łatwo wyschnąć, co spowoduje wytworzenie się kanalików uniemożliwiających prowadzenie prawidłowej adsorpcji chromatograficznej oraz utlenianie się niektórych substancji.

Jeżeli dla przyśpieszenia sączenia przez kolumnę stosuje się lekkie ssanie (por. ryc. 106, 107), po ustaleniu się nieco zmniejszonego ciśnienia w zasławie należy przerwać połączenie z pompą zamykając kran kolby ssawkowej. Zabezpiecza to równomierne ssanie, zapobiega wahaniom ciśnienia oraz wyparowywaniu cieczy.

Po wprowadzeniu ostatniej porcji roztworu dalsze postępowanie zależy od tego, czy uzyskano widoczne pasma adsorpcyjne (barwne lub fluoryzujące w świetle nadfioletowym), czy w przypadku pasm niewidocznych — rozwijanie prowadzi się dalej metodą chromatogramu płynnego (por. str. 131).

W pierwszym przypadku rozwija się chromatogram dalszymi porcjami rozpuszczalnika. Po uzyskaniu pasm dostatecznie rozsuniętych, o wyraźnych granicach, odparowuje się rozpuszczalnik z kolumny stosując przez dłuższy czas ssanie powietrza, następnie wysuwa się napełnienie wyciskając odpowiednim tłokiem, rozcina poszczególne pasma adsorpcyjne i dodaje od razu potrzebną ilość rozpuszczalnika celem ekstrakcji. Po dokładnym wymieszaniu odsącza się adsorbent, wymywa dokładnie tym

samym rozpuszczalnikiem, przesącz odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość zawierającą oddzielny składnik bada i w miarę potrzeby oczyszcza dalej.

W metodzie chromatogramu płynnego rozwijanie i eluowanie wykonuje się łącznie, przeprowadzając przez kolumnę 10 do 30 układów rozpuszczalników o wzrastającej sile eluującej. Rozpoczyna się zazwyczaj od rozpuszczalnika użytego do przyrządzenia roztworu. Poszczególne pasma, które zostały zaadsorbowane, są rozwijane, a następnie przechodzą do przesączu, rozpuszczalnika używa się w ilości potrzebnej do wypełnienia całej kolumny, każdą frakcję przesączu zbiera się oddzielnie.

Chromatografowane roztwory powinny być z reguły rozcieńczone; wahania w stężeniach mogą być dość znaczne, zależne od rozpuszczalności substancji; przeciętnie stosuje się na 1 g 100—200 ml rozpuszczalnika pojedynczego lub mieszaniny do przyrządzenia roztworu oraz 200—330 ml do rozwinięcia i eluowania chromatogramu. Poszczególne frakcje zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym bada pozostałość przede wszystkim za pomocą oznaczenia temperatury topnienia. W pracach badawczych oznacza się jeszcze dodatkowo widma w UV lub IR. Często już po jednorazowej adsorpcji chromatograficznej udaje się zmienić substancję oleistą w krystaliczną, oraz niejednokrotnie oczyścić związki topiące się w szerokich granicach 10—20°; obserwuje się wtedy wzrost temperatury topnienia o kilkanaście lub więcej stopni i zawężenie jej do 1—2°, tzn. z rozdzielanej mieszaniny udaje się wyodrębnić związek chemicznie czysty. Jeżeli jednak z poszczególnych frakcji wydzielają się jeszcze związki maziste, każdą z tych frakcji zawierającą większe ilości substancji, poddaje się oddzielnie powtórnemu rozdzielaniu na kolumnie chromatograficznej. Sąsiednie frakcje stałe o podobnych właściwościach łączy się przed następnym oczyszczaniem.

Analiza chromatograficzna oddaje wielkie usługi w metodyce organicznej i powinna być stosowana w możliwie szerokim zakresie w pracach preparatywnych. W każdym laboratorium syntezy organicznej powinien znajdować się asortyment adsorbentów oraz bezwodnych rozpuszczalników, wtedy wykonanie rozdziału chromatograficznego nie jest bardziej pracochłonne od innych, powszechniej stosowanych metod oczyszczania związków organicznych. Straty przy oczyszczaniu przez chromatografię są w zasadzie niewielkie, co zależy przede wszystkim od czystości surowego produktu oraz od ilości substancji wchodzących w skład rozdzielanej mieszaniny.

2.1.8. CHROMATOGRAFIA CIENKOWARSTWOWA

Chromatografia cienkowarstwowa (CC) podobnie jak bibułowa, jest przede wszystkim metodą analityczną, służącą do identyfikowania związków organicznych, występujących pojedynczo lub w mieszaninach. Obie

te techniki mają jednak również duże znaczenie w preparatyce związków organicznych, ponieważ dają możność śledzenia toku przebiegającej reakcji (zanikanie substratów, pojawianie się produktów), a ponadto pozwalają na wygodną i szybką ocenę jednorodności syntetyzowanych związków.

Coraz większe rozpowszechnianie się chromatografii cienkowarstwowej, większa jej uniwersalność w stosunku do chromatografii bibułowej wynika z następujących przeważających zalet tej pierwszej metody: 1. skrócenie czasu wykonania oznaczenia; 2. mniejsze wymiary aparatury; 3. mniejsze zużycie substancji w związku ze znacznie większą czułością (ok. 10-krotnie) metody; 4. możliwość stosowania większego asortymentu odczynników, bez konieczności eliminowania związków reagujących z bibułą; 5. większa pojemność warstwy adsorbentu, co umożliwia łatwiejsze przeprowadzenie rozdziału w skali preparatywnej. Chromatografia cienkowarstwowa może być stosowana jako orientacyjna próba wstępna do chromatografii kolumnowej, ułatwiająca dobór układu rozwijającego. Należy jednak podkreślić mniejszą dokładność oznaczenia wartości R_f w związku z mniejszym zasięgiem wędrowania substancji.

Chromatografię cienkowarstwową przeprowadza się na cienkich warstwach adsorbentu umieszczonego na płytkach małych szklanych, np. 50 × 200 mm lub większych, np. 200 × 200 mm. Jako adsorbenty stosuje się najczęściej żel krzemionkowy lub tlenek glinowy, z dodatkiem gipsu jako środka wiążącego. Najwygodniejsze jest pokrywanie płytek na mokro za pomocą specjalnego aparatu, np. firmy Camag, co zapewnia równomierną grubość warstwy (100—500 μ) i najbardziej odtwarzalne wartości R_f.

Pokryte na mokro płytki suszy się najpierw na powietrzu, a następnie aktywuje kilka minut przez ogrzewanie w temp. 105—150°. Aktywność adsorbentu wzrasta wraz z ubytkiem wody.

Płytki po wysuszeniu tylko na powietrzu dają po wywołaniu plamy mniej wyraźne. Przygotowane płytki należy przechowywać w eksykatorze lub szczelnie zamkniętym słoju.

Badany produkt rozpuszcza się w rozpuszczalniku możliwie niepolarnym (roztwór ok. 1%). Potrzebną ilość substancji należy dobrać w drodze wstępnej próby: nanosi się kolejno na miejsce startu jedną, dwie lub trzy krople badanego roztworu — jeżeli po rozwinięciu tworzą się ogony, oznacza to, że naniesiono za dużą ilość substancji.

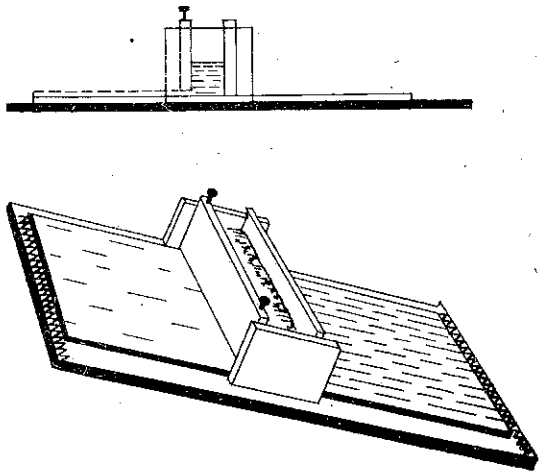
Wybór właściwego układu rozwijającego należy również oprzeć na próbach wstępnych i zasadach podanych w rozdz. 2.1.7.4. W przypadku badania mieszaniny o nieznanym składzie stosuje się najpierw benzen lub chloroform i w zależności od uzyskanego efektu rozdzielczego zmienia się rozpuszczalnik na mniej lub bardziej polarny.

Charakterystyczna dla każdej substancji w danym układzie rozwijającym wartość R_f = $\frac{\text{odległość środka plamy od startu}}{\text{odległość frontu rozpuszczalnika od startu}}$ zależy tutaj od stopnia aktywności adsorbentu, stopnia wysycenia kamery, grubości warstwy adsorbentu i temperatury otoczenia.

2.1.8.1. WYKONANIE CHROMATOGRAFII

1. Przygotowanie płytek. Płytki szklane myje się starannie wodą z mydłem, potem wodą bieżącą, w końcu destylowaną i umieszcza na czystej ściereczce do wysuszenia. Nie wolno dotykać powierzchni płytek, ujmować należy tylko za brzegi. Odpowiedni adsorbent miesza się w kolbie stożkowej z wodą destylowaną w stosunku 1 : 2 lub 1 : 5 i następnie dłuższy czas mocno wytrząsa. Do pokrycia 5 płytek o wymiarach 200 × 200 mm wystarcza 25 g adsorbentu i 50 ml wody. Uzyskaną zawiesinę wprowadza się do aparatu i pokrywa płytki leżące jedna za drugą (ryc. 111). Potem aktywuje się ogrzewając w suszarce w pozycji pionowej.

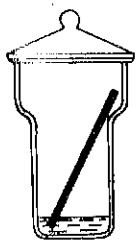
Ponieważ pracownie studenckie nie rozporządzają na ogół jeszcze aparatami do pokrywania płytek, można czynność tę wykonać ręcznie, np. w następujący sposób: adsorbent zawiesza się w chloroformie, a uzyskaną zawiesinę wylewa na płytkę, po czym przez pochylanie płytki w różnych kierunkach przy pewnej wprawie uzyskuje się dość równomierne pokrycie powierzchni. Nadmiar zawiesiny usuwa się przez lekkie nachylenie płytki i dotknięcie narożem do otworu podstawionej butelki. Po odparowaniu rozpuszczalnika płytkę aktywuje się w sposób podany poprzednio. Główną wadą ręcznego nanoszenia adsorbentów jest mniejsza odtwarzalność wartości R_f.



Ryc. 111. Aparat firmy Camag do pokrywania płytek (CC).

Ryc. 112. Pipetka kapilarna.

2. Nanoszenie substancji. 1% roztwór badanej substancji (ok. 1 mg w kilku kroplach rozpuszczalnika; por. str. 142) nanosi się na płytkę za pomocą kapilarnej pipetki w odległości 1,5—2 cm od dolnego i bocznego brzegu, w odstępach 1—2 cm. Kapilarną pipetkę można przygotować samemu przez szybkie wyciągnięcie dokładnie ogrzanej w płomieniu palnika rurki z miękkiego szkła o średnicy ok. 5 mm (ryc. 112). Otwór kapilary powinien być takiej średnicy, aby po wprowadzeniu kapilary do benzenu słupek wciąganego rozpuszczalnika był grubości nitki, a po wyjęciu z benzenu nie wypływał w postaci kropel.



Ryc. 113. Kamera do rozwijania chromatogramów (CC).

Pipetką z badanym roztworem (wysokość słupka cieczy 2—3 cm) lekko dotyka się w zaznaczonych miejscach na powierzchni pokrytej i aktywowanej płytki. Wprowadza się taką ilość roztworu, aż utworzona na płytce plama osiągnie średnicę ok. 3—5 mm. Następnie zaznacza się przewidywany zasięg frontu rozpuszczalnika (ok. 10 cm).

Dla kontroli odtwarzalności wartości R_f na brzeg płytki nanosi się kontrolną mieszaninę 4 barwników wg Stahla [14], a po rozwinięciu zaznacza wartość R_f.

3. Rozwijanie chromatogramów. Płytki z naniesioną substancją umieszcza się w szczelnie zamykanej kamerze (np. słój o szerokim otworze lub eksykator, ryc. 113), którego atmosferę wysyca się uprzednio parami układu rozwijającego. Na dno kamery wlewa się kilka ml przygotowanej mieszaniny rozpuszczalników, a wokół ścian umieszcza dość szeroki pas bibuły tak, aby zanurzał się w płynie, po czym zamkniętą kamerę pozostawia na ok. 30 min.

Do tak przygotowanej kamery wstawia się płytki z niewielkim odchyleniem od pionu i ewentualnie dolewa tyle płynu rozwijającego, aby zanurzenie płytek wynosiło 5—7 mm. Gdy front rozpuszczalnika osiągnie uprzednio zaznaczony (kreską) zakres, płytki wyjmuje się z kamery i suszy na powietrzu.

4. Wywoływanie chromatogramów. Analogicznie jak w przypadku chromatografii bibułowej położenie plam poszczególnych związków można ustalić bądź na podstawie fluorescencji w świetle nadfioletowym, bądź po spryskaniu roztworem odpowiedniego odczynnika. Wykorzystuje się te same reakcje barwne, jak w przypadkach chromatografii bibułowej, a ponadto stosuje niekiedy silnie działające odczynniki, np. stęż. kwas siarkowy, kwas chromowy, $KMnO_4/H_2SO_4$. W przypadku użycia tych odczynników ogrzewanie płytek do temp. 300—400° uwidacznia położenie plam na skutek zwęglania się substancji organicznej.

Powszechnie stosowanym i wygodnym odczynnikiem wywołującym są

pary jodu. Płytkę z rozwiniętym chromatogramem wprowadza się do słoja zamykanego na szlif, na dno którego umieszcza się kilka kryształów jodu. Pary jodu rozpuszczają się w związkach organicznych tworząc brunatne plamy. Zarysy plam należy obrysować natychmiast po wyjęciu płytki ze słoja, ponieważ wskutek sublimacji jodu plamy szybko zanikają.

Jako ćwiczenia dla zapoznania się z techniką chromatografii cienkowarstwowej można polecić identyfikację: a) acetonu w postaci 2,4-dwunitrofenylohydrazonu, b) cukrów prostych w mieszaninie [15].

2.1.9. TEMPERATURA TOPNIENIA

Jednym z najczęściej stosowanych oznaczeń analitycznych w preparatyce organicznej jest oznaczenie temperatury topnienia. Oznaczenie to jest stosunkowo łatwe i szybkie. Temperatura topnienia jest charakterystyczną cechą fizyczną związków stałych krystalicznych, stanowiącą kryterium ich czystości. Oznaczenie temperatury topnienia bardzo ułatwia identyfikację [5] związków już opisanych oraz daje cenną charakterystykę związków nowootrzymanych. Substancje chemicznie czyste mają wąskie granice temperatury topnienia, 0,5°—1°. W granicach tych zawiera się początek topnienia, zjawienie się pierwszych kropel cieczy i koniec topnienia (temperatura krzepnięcia), gdy znika ostatni kryształek. Teoretycznie obie te temperatury powinny być identyczne i leżeć w jednym punkcie.

Substancje zanieczyszczone topią się poniżej temperatury topnienia związków czystych i w znacznie szerszych granicach, 2, 3 lub i większej liczby stopni, zależnie od stopnia zanieczyszczenia, ponadto obserwuje się zjawisko kurczenia — wilgotnienia o kilka stopni lub więcej poniżej właściwej temperatury topnienia. Do wyjątków należą substancje, które w stanie zupełnie czystym kurczą się przed stopieniem (płynne kryształy).

Temperatura topnienia związków zanieczyszczonych jest obniżona, ponieważ zanieczyszczenia rozpuszczając się w fazie ciekłej wytwarzają roztwór, w którym, zgodnie z prawem Raoulta, obniża się prężność pary, a stąd temperatura topnienia takiej mieszaniny (roztworu) spada. Zazwyczaj mały dodatek substancji obcej obniża co najmniej o około 10° temperaturę topnienia pierwotnej czystej substancji. Rolę zanieczyszczenia może pełnić dodatek jakiejkolwiek obcej, choćby chemicznie czystej substancji.

Jeżeli do substancji *A* dodać niewiele substancji *B*, nawet wyżej topniejącej, temperatura topnienia tej mieszaniny będzie niższa od temperatury topnienia czystego związku *A*. Podobnie dodatek *A* do *B* obniża temperaturę *B*. Jeżeli obydwa te różne związki topią się przypadkowo w tej samej temperaturze, dowolne ich mieszaniny będą się topiły poniżej tej temperatury. Na tej zasadzie opiera się bardzo ważny a prosty

sposób identyfikowania związków stałych organicznych jest to oznaczenie temperatury topnienia w mieszaninie. Najlepiej objaśni to przykład: substancja badana *A* topi się w temperaturze 124° — 125°.

W odpowiednim piśmiennictwie znajdują się dane dla trzech związków: *B*, *C*, *D*, które topią się w tej samej lub zbliżonej temperaturze. Opis właściwości wskazuje, że substancja *A* może być identyczna zarówno z *B* jak i *C* lub *D*. Jeżeli związki *B*, *C*, *D* znajdują się w laboratorium lub mogą być łatwo otrzymane, wykonuje się trzy pomiary temperatur topnienia mieszanin: substancji *A* z niewielkim dodatkiem (ok. 10%) *B*, *C*, *D*, tzn. mieszanin *AB*, *AC*, *AD*. Równolegle z pomiarem temperatury topnienia mieszaniny należy obserwować temp. topn. czystej substancji *A*, umieszczając dwie kapilary obok siebie. Należy pamiętać, że dla przygotowania właściwej mieszaniny d o d a j e s i ę niewielkie ilości (ok. 10%) związku w y ż e j topniejącego do niżej topniejącego. Jeżeli bowiem dodatek związku wyżej topniejącego do niżej topniejącego wywołuje nawet niewielką depresję temp. topn., wynik jest jednoznaczny, natomiast przy postępowaniu odwrotnym — wynik jest niepewny. Substancja niżej topniejąca może być jedynie mniej czystą postacią wyżej topniejącej, wystąpujące wtedy niewielkie obniżenie temp. topn. nie jest rozstrzygające, czy zmieszane były związki identyczne o niejednakowej czystości, czy różne.

Obserwuje się np., że substancje *B* i *C* obniżają temperaturę topnienia związku *A*, a substancja *D* nie obniża, mieszanina *AD* topi się prawie dokładnie w tej samej temperaturze, co związek *A*. Dowodzi to, że mieszanina *AD* składa się z tego samego rodzaju cząsteczek, badana substancja *A* jest zatem indentyczna ze związkiem *D*.

Od opisanych zależności występują rzadko odstępstwa, wtedy podana wyżej próba zawodzi. Mieszanina może topić się wyżej od jednego lub obu składników, gdy tworzy się połączenie addycyjne o swoistej temperaturze topnienia lub roztwór stały.

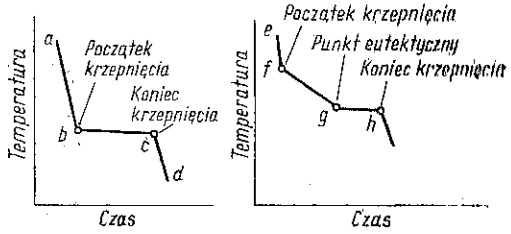
Jak wiadomo, mieszaniny racemiczne, np. kwas D- i L-jabłkowy, często topią się w temperaturze wyższej niż antypody D lub L. Niektóre zaś mieszaniny antypodów, np. D- i L-borneol, zmieszane w dowolnych stosunkach, topią się zawsze w tej samej temperaturze, co związki jednorodne. Rozstrzygnięcie przynosi w takich przypadkach wykreślenie całej krzywej zależności temperatur topnienia od składu mieszaniny [1].

Ostre granice temperatur topnienia nie są jeszcze dostatecznym kryterium czystości i jednorodności badanej substancji, ponieważ mieszaniny eutektyczne (p. niżej) mają również ostrą temperaturę topnienia. Istnieje jednak zasadnicza różnica w zachowaniu się związków czystych i mieszanin o składzie eutektycznym podczas krystalizacji z czystych rozpuszczalników lub ich mieszanin. Substancja czysta ma temperaturę topnienia ostrą i nie zmieniającą się podczas dalszej krystalizacji, natomiast krystalizacja mieszaniny eutektycznej powoduje zmianę jej składu, a stąd i temperatury topnienia.

Kryterium czystości związku chemicznego są nie tylko wąskie granice, 0,5°—1° temperatury topnienia, lecz również niezmienność tej temperatury w miarę powtarzanej krystalizacji.

2.1.9.1. MIESZANINY EUTEKTYCZNE

Mieszaninę eutektyczną charakteryzują następujące właściwości: 1. ściśle określony skład; 2. stała i charakterystyczna jak dla związku jednorodnego temperatura topnienia, tzw. p u n k t e u t e k t y c z n y (z greckiego — łatwo topliwy), w którym skład fazy ciekłej jest identyczny ze składem fazy stałej. W praktyce obserwuje się najczęściej pary związków, które w fazie ciekłej mieszają się całkowicie i dają zjawisko punktu eutektycznego, tj. minimum temp. topnienia. Punkt eutektyczny określa temperatura i taki skład mieszaniny, której faza ciekła i stała są w równowadze i obydwa składniki krystalizują jednocześnie. Pod mikroskopem mogą być widoczne oba rodzaje kryształów. Temperatura ta jest najniższą temperaturą topnienia wszystkich możliwych mieszanin tych składników, poniżej jej temperatury nie może już istnieć faza ciekła. Rycina 114 przedstawia tzw. krzywe chłodzenia: zachowanie się substancji jednorodnych (*a*) i mieszanin (*b*) przechodzących z fazy ciekłej w stałą. Odczyty temperatury są robione w równych odstępach czasu.



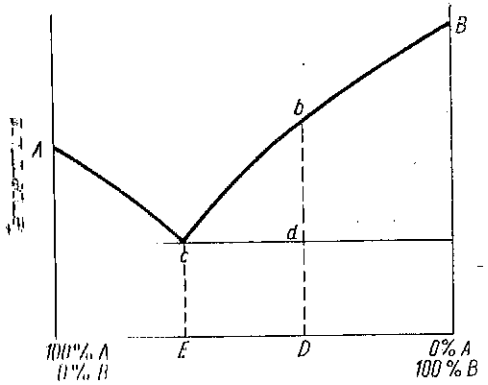
Ryc. 114. Krzywe chłodzenia.

Odcinek *ab* oznacza fazę ciekłą, odcinek *cd* fazę stałą, punkty *b* i *c* oznaczają początek i koniec krzepnięcia. Na odcinku *bc* temperatura pozostaje stała wskutek wydzielania się ciepła krzepnięcia. W przypadku mieszanin odcinek *ef* oznacza fazę ciekłą, a punkt *f* początek krzepnięcia. Ponieważ podczas krzepnięcia mieszaniny zmienia się jej skład (wydzielanie jednego składnika w fazie stałej), temperatura nie pozostaje stała, lecz spada aż do punktu eutektycznego *g*, w którym oba składniki wydzielają się w fazie stałej. Punkty *g* i *h* oznaczają początek i koniec krzepnięcia mieszaniny eutektycznej. Temperatura pozostaje stała, aż do całkowitego zakrzepnięcia. Jeżeli dla różnych składów mieszaniny związków *A* i *B* wyznaczy się krzywe chłodzenia, a następnie połączy linią odpowiednie punkty przegięć *f*, uzyska się wykres zależności temperatury i składu (ryc. 115).

Punkt *A* oznacza punkt topnienia czystej substancji *A*, punkt *B* — czy-

stej substancji *B*. Punkt *C* oznacza punkt eutektyczny, tj. temperaturę topnienia mieszaniny eutektycznej o składzie *E*. Każdą mieszaninę dwóch składników jednorodnych wykazującą punkt eutektyczny, można rozpatrywać jako mieszanię eutektyku *E* i składnika, który jest w nadmiarze.

Następujące rozważania wyjaśniają, dlaczego mieszaniny (substancje zanieczyszczone) mają szerokie granice temperatury topnienia. Substancję stałą (mieszaninę) o składzie *D* ogrzewaną do temperatury topnienia, można traktować jako mieszaninę eutektyczną z nadmiarem składnika *B*. Do punktu *d*, w którym pojawiają się pierwsze krople płynu o składzie eutektycznym *E*, nie występują żadne zmiany, ponieważ ze wszystkich możliwych mieszanin najniższą temperaturę topnienia ma mieszanina eutektyczna. Temperatura stała utrzymuje się do czasu upłynnienia się całej mieszaniny eutektycznej; w nadmiarze zostają kryształy substancji B, które ulegają stopieniu dopiero po podniesieniu się temperatury do punktu *b*. W punkcie tym znikną ostatnie kryształy fazy stałej. Jest widoczne, że tylko związki jednorodne i mieszaniny o składzie eutektycznym topią się ostro; natomiast temperatura topnienia wszelkich innych mieszanin ma dość szerokie granice, np. od *d* do *b*.



Ryc. 115. Wykres zależności temperatury i składu mieszanin wykazujących minimum temperatury topnienia.

2.1.9.2. OZNACZANIE TEMPERATURY TOPNIENIA

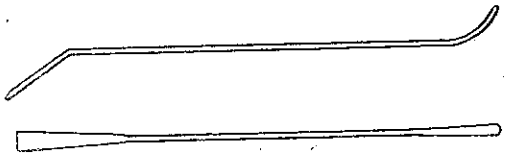
Temperatura topnienia jest najważniejszą właściwością charakteryzującą związki stałe oraz ich podstawową cechą, na której opiera się często przeprowadzenie identyfikacji. Bardzo ważne jest zatem, aby pomiary temperatury topnienia były możliwie dokładne, tak aby uzyskane wartości były porównywalne z danymi piśmiennictwa. Obserwowane temperatury topnienia związków znanych i opisanych powinny zgadzać się z danymi piśmiennictwa.

Termometr używany do oznaczania temperatury topnienia czy wrzenia powinien być dokładny, konieczne jest sprawdzenie oraz w razie potrzeby skalibrowanie jego skali; sposób postępowania podano na str. 29.

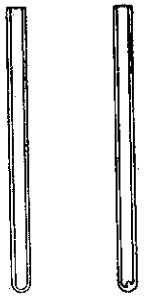
Temperaturę topnienia oznacza się w rurkach kapilarnych średnicy 1,5—2 mm długość 4—6 cm. Warstwa wprowadzonej substancji (lekko ubitej za pomocą postukiwania o stół) nie powinna być wyższa niż 3—4 mm. Substancje bardziej objętościowe, które bardzo trudno wprowadzić

do kapilary, ubija się cienką pałeczką szklaną wyciągniętą w płomieniu palnika z bagietki lub rurki.

Napełnianie kapilary. Kilka mg dobrze wysuszonej substancji umieszcza się na szkiełku zegarkowym lub w małym moździerzu, najlepiej agatowym, jeśli zachodzi potrzeba sproszkowania. Można też umieścić substancję na kartce grubego gładkiego papieru, na którym rozciera się ją ostrożnie za pomocą wąskiej niklowej lub srebrnej łopatki. Następnie zanurza się górny wylot kapilary w substancji, łopatką wsuwa niewielką



Ryc. 116. Łopatki metalowe.



Ryc. 117. Kapilary.

jej ilość do kapilary, którą odwraca się teraz dnem do dołu i postukuje o stół powodując opadanie substancji. Czasem zachodzi potrzeba ugniatania substancji pręcikiem. Czynności te powtarza się aż do uzyskania właściwej warstwy.

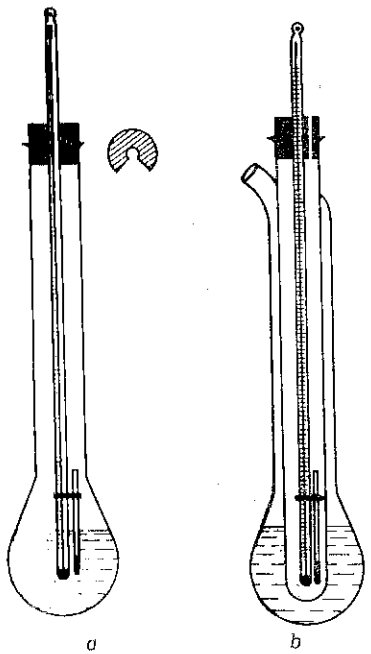
Łopatka metalowa (srebro, nikiel), używana do nakładania i przenoszenia czystych substancji powinna być utrzymana w stanie maksymalnej czystości, nie należy jej wprowadzać do płomienia ani używać do mieszania płynów.

Bardzo pożyteczne jest przygotowanie w wolnej chwili większej liczby kapilar i przechowywanie ich w probówce zamkniętej korkiem. Kapilary powinny być cienkościenne, przygotowane najlepiej ze szkła jenajskiego lub szkła krajowego potasowego — wyciąga się je z szerszych rurek cienkościennych, średnicy ok. 7—10 mm w następujący sposób: ok. 3-centymetrowy odcinek rurki ogrzewa się w płomieniu palnika; gdy szkło jest już miękkie, wyjmuje się je z ognia, czeka 1—2 sekundy, po czym dość szybko rozciąga tak, aby uzyskać potrzebną średnicę 1,5—2 mm. Tak otrzymaną rurkę kapilarną przecina się na kawałki potrzebnej długości lekko nacinając ostrym pilnikiem. Następnie jeden koniec (węższy, jeśli kapilara nie ma jednakowej średnicy na całej długości) zatapia się na brzegu małego płomienia palnika przy jednoczesnym obracaniu. Należy zwrócić uwagę, aby dno kapilary było zatopione płasko, nie zawierało grubej warstwy szkła, jak to się często obserwuje u początkujących. Złe zatopienie dna wpływa niekorzystnie na dokładność pomiaru temperatury topnienia, gdyż stwarza nierównomierne warunki ogrzewania. Po

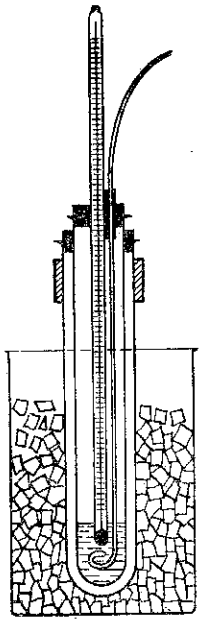
kilku próbach wykonujący nabiera wprawy potrzebnej do przygotowywania dobrych kapilar.

Aparaty do oznaczania temperatury topnienia w kapilarze. Najprostszy i najtańszy aparat, zapewniający równomierne ogrzewanie, składa się z kolby z długą szyją lub kolby Kjeldahla pojemności około 100 ml, zaopatrzonej w korek, w którym tkwi termometr. Korek jest odpowiednio wycięty, aby nie zasłaniał skali oraz umożliwiał połączenie z atmosferą.

Kulistą część kolby wypełnia się do $^4/_5$ objętości stężonym kwasem siarkowym i napełnioną kapilarę przymocowuje do termometru gumką lub drucikiem. Część kapilary z substancją powinna znajdować się na poziomie zbiornika z rtęcią w termometrze. Ulepszenie stanowi aparat,



Ryc. 118. Aparaty do oznaczania temperatury topnienia.



Ryc. 119. Aparat do oznaczania temperatury krzepnięcia.

w którym substancja jest ogrzewana tylko w łaźni powietrznej i nie styka się z parami kwasu siarkowego, które mogą przyśpieszać rozkład substancji.

W temperaturze 260° kwas siarkowy wydziela dymy i silnie żółknie, pojawiają się pierwsze oznaki wrzenia, nie nadaje się zatem do oznaczania temperatur topnienia związków wysokotopliwych powyżej 260°. Do oznaczeń temperatury topnienia powyżej 260°* można stosować mie-

* Ogrzewanie kwasu siarkowego jest wtedy niebezpieczne; gwałtowne przejście w stan wrzenia może wyrzucić kwas z aparatu i spowodować dotkliwe oparzenie.

szaninę kwasu siarkowego z siarczanem potasowym. 70 części wagowych stężonego kwasu siarkowego (H_2SO_4) i 30 części wagowych siarczanu potasowego (K_2SO_4) lub 55 części stężonego kwasu (H_2SO_4) i 45 części wagowych $KHSO_4$ ogrzewa się przez 5—10 minut do rozpuszczenia się soli. W ten sposób otrzymuje się roztwór o konsystencji gliceryny, który stosunkowo mało dymi w czasie ogrzewania i może być używany w aparatach najprostszego typu dla temperatur do 320° (ryc. 118). Po ukończeniu oznaczeń należy wyjąć termometr, ponieważ zdarza się niekiedy, że roztwór krzepnie (wydzielanie K_2SO_4), co grozi zgnieceniem termometru. Łaźnie zawierające K_2SO_4 ($KHSO_4$) są mniej przejrzyste niż łaźnie z czystym kwasem siarkowym i wymagają dobrego oświetlenia.

W przypadku związków, które mają niską temperaturę topnienia, zbliżoną do pokojowej, oznaczenie temperatury topnienia lub krzepnięcia może być wykonane w aparacie podanym na ryc. 119.

Do probówki wewnętrznej, w której tkwi termometr i mieszadełko szklane, wprowadza się tyle substancji, aby zanurzyła się główka termometru. Przez ogrzanie w ciepłej wodzie doprowadza się substancję do stopienia, a następnie probówkę z substancją wprowadza do drugiej probówki (zewnętrznej) otoczonej mieszaniną chłodzącą (lód z wodą lub lód z solą) w zależności od temperatury topnienia substancji (temperatura powinna spadać w tempie 0,5° na minutę). Po uruchomieniu mieszadła notuje się obserwowaną temperaturę w odstępach 0,5—1 minuty, do chwili całkowitego skrzepnięcia substancji.

Następnie przygotowuje się wykres na papierze milimetrowym. Na osi X odkłada się czas w minutach, na osi Y temperaturę w stopniach. Łącząc odpowiednie punkty uzyskuje się pewien odcinek prosty, równoległy do osi X.

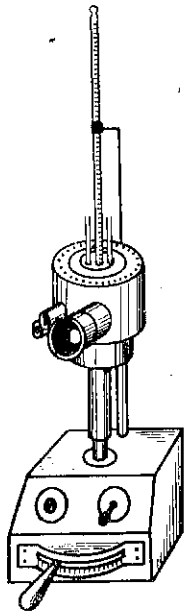
Odcinek ten wskazuje temperaturę krzepnięcia (odległość od osi X). Taką samą krzywą (dla związków czystych) uzyskuje się mierząc w stosunku do czasu temperaturę, w której substancja, zanurzona do łaźni z ciepłą wodą, ulega całkowitemu stopieniu (temperatura topnienia).

Aparaty elektryczne. Do pomiaru temperatury topnienia powyżej 300° używa się aparatów elektrycznych, w których zasadniczą częścią jest blok metalowy (cylinder) wykonany z miedzi lub aluminium, ogrzewany elektrycznie. Szybkość ogrzewania jest regulowana opornicą. W aparatach tych łatwiej unika się błędów przegrzewania, ponieważ wyłączenie dopływu prądu bardzo szybko wstrzymuje podnoszenie się temperatury.

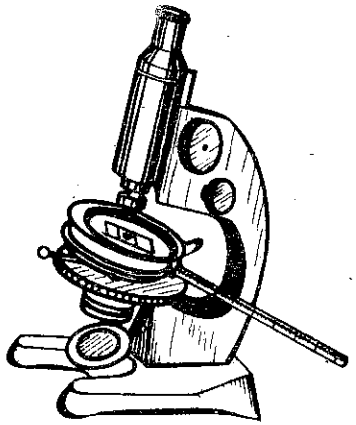
W bloku znajdują się blisko siebie najczęściej trzy otwory pionowe. W najszerszym umieszcza się termometr, dwa pozostałe służą do wprowadzania kapilar, co umożliwia jednoczesny pomiar temperatury topnienia dwóch substancji. Dobrą widoczność kapilar daje oświetlenie za pomocą żarówki (ryc. 120).

W pracach badawczych, gdy rozporządza się tylko bardzo małymi ilościami związków, np. pochodzenia naturalnego, nie oznacza się temperatury topnienia w kapilarze, ponieważ pomiar ten zużywa zbyt dużo substancji. W tych przypadkach oznacza się temperaturę topnienia przy użyciu aparatu elektrycznego typu stolikowego Koflera [16] (ryc. 121).

Minimalną ilość substancji (1—2 kryształy) umieszczoną na szkiełku podstawowym na stoliku ogrzewa się elektrycznie. Szybkość ogrzewania reguluje się opornicą. Temperaturę topnienia, w której kryształy zamieniają się w krople cieczy odczytuje się na termometrze wsuwanym poziomo do otworu w płytce ogrzewającej. Substancję obserwuje się od góry za pomocą odpowiednio umieszczonej lupy lub mikroskopu.



Ryc. 120. Aparat elektryczny do oznaczania temperatury topnienia.



Ryc. 121. Aparat elektryczny do oznaczania temperatury topnienia (typ Koflera).

W pobliżu spodziewanej temperatury topnienia szybkość ogrzewania reguluje się tak, aby wzrost wynosił 1—2° na minutę. Oznaczenie jest szybkie i dokładne, możliwe jest jednoczesne oznaczenie dwóch lub trzech próbek substancji, które umieszcza się na tym samym szkiełku.

Aparaty elektryczne mają następujące zalety:

a) pozwalają wyeliminować łaźnie ogrzewające (np. z kwasem siarkowym), które zawsze stwarzają niebezpieczeństwo pęknięcia i oparzenia; b) umożliwiają dokładne regulowanie temperatury; c) umożliwiają wykonanie pomiarów temperatury topnienia w dowolnym zakresie (30 — 400°).

Aparaty typu Koflera eliminują wprawdzie użycie kapilary, nie pozwalają jednak na dokładne oznaczenie granic temperatury topnienia, nie dają zatem dokładnego kryterium czystości.

W s k a z ó w k i d o o z n a c z a n i a t e m p e r a t u r y t o p n i e n i a w k a p i l a r z e. Po umieszczeniu termometru z kapilarą w aparacie (ryc. 118) ogrzewa się na siatce azbestowej lub gęstej siatce metalowej —

jeżeli aparat jest wykonany ze szkła jenajskiego. W tym ostatnim przypadku uzyskuje się bardziej równomierne ogrzewanie.

Na około 15—20° przed spodziewaną temperaturą topnienia należy tak zredukować szybkość ogrzewania, aby wzrost temperatury wynosił 1—2° na minutę. Obserwowana temperatura, w której zjawiają się pierwsze krople cieczy, i ta, w której znika ostatni kryształ substancji stałej, stanowią granice, tj. zakres temperatury, w jakiej topi się substancja. Dla związków czystych zakres ten nie powinien przekraczać od 0,5 do 1°. Należy zawsze zanotować obydwie temperatury, a nie tylko jedną z nich, bądź ich średnią. Szczególnie bowiem granice temperatur topnienia stanowią kryterium czystości.

Temperaturę topnienia należy oznaczać w bardzo dobrym oświetleniu (dodatkowa lampa). Najlepiej obserwować zachodzące zjawiska przez lupę.

Należy również zauważyć temperaturę kurczenia się substancji, ciemnienia i niekiedy rozkładu z wydzielaniem się pęcherzyków gazu.

Jeżeli temperatura topnienia substancji otrzymanej po raz pierwszy nie jest znana, wskazane jest najpierw wykonanie oznaczenia orientacyjnego. Po uzyskaniu stopienia substancji usuwa się palnik, chłodzi łaźnię o ok. 30°, po czym oznacza już dokładnie temperaturę topnienia nowej próbki substancji ogrzewając równomiernie i wolno.

Nie należy wykonywać żadnych pomiarów z substancją, która była już raz ogrzewana do stopienia. Oznaczona temperatura topnienia takiej próbki nie wskaże właściwej temperatury pierwotnej, czystej substancji, ponieważ substancja może zawierać już wtedy produkty rozkładu lub stanowić już produkt przemiany (izomeryzacji) w inny związek o odmiennej temperaturze topnienia.

W przypadku substancji, które topią się z rozkładem, pienieniem, występuje bardzo znaczna zależność temperatury topnienia od szybkości ogrzewania. Zwłaszcza należy unikać dłuższego ogrzewania poniżej temperatury topnienia, gdyż może to spowodować w czasie pomiaru rozkład substancji. Minimalna nawet ilość produktów rozkładu zanieczyszcza substancję i powoduje obniżenie jej właściwej temperatury topnienia, która obserwowana w tych warunkach może być o kilka stopni niższa od temp. topn. czystej substancji.

Substancje, które topią się z rozkładem, należy wkładać do łaźni o temperaturze o ok. 10° niższej od spodziewanej temperatury topnienia i ogrzewać dość szybko (5° na minutę).

Temperatury topnienia substancji, które łatwo sublimują, należy mierzyć w zatopionych kapilarach.

W przypadkach gdy temperatura topnienia powinna być korygowana, co jest szczególnie ważne dla związków wysokotopliwych, należy wprowadzić poprawkę termometryczną (p. str. 30).

W aparacie ryc. 118 *b* uzyskuje się temperatury korygowane.

2.1.10. OCZYSZCZANIE I SUSZENIE NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANYCH ROZPUSZCZALNIKÓW

2.1.10.1. OCZYSZCZANIE I SUSZENIE ETERU

Eter handlowy jest zanieczyszczony głównie wodą i alkoholem; jeżeli stoi długo, zwłaszcza w niepełnej butelce i na świetle, zawiera jeszcze nadtlenki $(C_2H_5)_2O_2$. Eteru takiego nie wolno oddestylowywać do sucha, gdyż grozi to eksplozją.

Obecność nadtlenków wykrywa się w sposób następujący: małą próbkę eteru wytrząsa się z równą objętością 2% roztworu jodku potasowego (KJ), zawierającego kilka kropli rozcieńczonego kwasu solnego. Następnie dodaje się małą ilość kleiku skrobiowego. Niebieskie zabarwienie, spowodowane wydzielaniem wolnego jodu, wskazuje na zawartość nadtlenków.

Usuwanie nadtlenków. Litr surowego eteru wytrząsa się w grubościennym rozdzielaczu z 10—20 ml stężonego roztworu siarczanu żelazawego $FeSO_4$ (60 g krystalicznego $FeSO_4$, 6 ml stężonego H_2SO_4 rozpuszcza się w 110 ml wody), po czym oddziela warstwę wodną.

Eter handlowy oczyszcza się w sposób następujący (niezależnie od obecności nadtlenków).

Litr eteru wytrząsa się kilka minut w grubościennym rozdzielaczu poj. 1,5—2 l z ok. 10 ml 20% kwasu siarkowego. Po oddzieleniu warstwy kwaśnej eter przemywa się około 10 ml wody, następnie 10 ml 10% roztworu wodorowęglanu sodowego ($NaHCO_3$) i wreszcie wodą do reakcji obojętnej.

Po dokładnym oddzieleniu się warstwy wodnej (10—20 min.) eter z rozdzielacza przenosi się do zwykłej butelki, dodaje 150—200 g bezwodnego chlorku wapniowego (granulki) i pozostawia przez 2—3 dni. Większa część wody i alkoholu znajdująca się w eterze zostaje w ten sposób związana. Po tym czasie sączy się, najlepiej przez fałdowany sączek, eter od chlorku wapniowego do suchej butelki; lepsze oczyszczenie daje jeszcze dodatkowe przedestylowanie (temp. wrz. 34,5°) (łaźnia elektryczna). Tak otrzymany eter jest dostatecznie suchy i czysty do wielu celów preparatywnych.

Praca z większymi ilościami eteru, nawet bez ogrzewania, jest niedopuszczalna na sali ćwiczeń. Jeżeli laboratorium nie dysponuje specjalnym pokojem do prac z eterem, należy go w miarę możliwości zastąpić benzenem.

Uwaga. Wszystkie palniki w sąsiedztwie powinny być zgaszone!

Eter absolutny. Eter absolutny, tj. zupełnie pozbawiony wody i alkoholu, jest dość często potrzebny w preparatyce organicznej (synteza Grignarda, kondensacja w środowisku bezwodnym, adsorpcja chromatograficzna). Przygotowuje się go w sposób następujący.

W kolbie poj. 2 l, kulistej, zaopatrzonej w długą chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z chlorkiem wapniowym umieszcza się 1—1,5 litra eteru suszonego nad bezw. chlorkiem wapniowym, następnie dodaje 5—7 g metalicznego sodu w postaci cienkich płatków lub drutu (por. str. 125).

Po ustaniu burzliwego wydzielania się pęcherzyków wodoru ogrzewa się zawartość kolby w temperaturze łagodnego wrzenia na łaźni elektrycznej w ciągu 12 godzin (p. ryc. 14).

W tym czasie sód zazwyczaj zmienia swą powierzchnię pokrywając się żółtą warstwą alkaliów i innych zanieczyszczeń, dodaje się wtedy świeżą porcję 3—4 g sodu i ogrzewa powtórnie 5—6 godzin. Jeżeli sód zachowa powierzchnię metaliczną i nie obserwuje się już wydzielania pęcherzyków wodoru, eter można uważać za bezwodny. W przeciwnym razie należy ponownie dodać sodu i ogrzewać.

Po uzyskaniu nie zmieniającej się już powierzchni sodu odsącza się lub oddestylowuje eter znad sodu, zbierając do suchej butelki po odrzuceniu małego przedgonu. Należy destylować z zabezpieczeniem od wilgoci.

Uwaga. Niedopuszczalne jest używanie łaźni wodnej, nawet ogrzewanej elektrycznie. W razie pęknięcia kolby — zetknięcie sodu z wodą spowoduje gwałtowny wybuch eteru — siła eksplozji może wtedy spowodować nawet wypadki śmiertelne i zdemolowanie laboratorium!

Przygotowanie eteru bezwodnego nie jest ćwiczeniem odpowiednim dla studentów, gdyż zajmuje dużo czasu, ponadto nieostrożne postępowanie, tak częste u studentów, zawsze stwarza możliwość wzniecenia pożaru.

2.1.10.2. ALKOHOL ETYLOWY BEZWODNY

Do większości celów preparatywnych wystarcza zwykły alkohol bezwodny, około 99,5%, jaki otrzymuje się przez odwodnienie 95,5% rektyfikatu wapnem palonym.

Dobre wapno palone otrzymuje się przez mocne ogrzewanie kawałków marmuru w piecu elektrycznym w ciągu 3—6 godzin; ciepły jeszcze produkt przenosi się następnie do słoja czy puszki ze szczelnym zamknięciem.

Handlowe gatunki wapna palonego dobrze jest przed użyciem ogrzewać w piecu przez 1—2 godziny.

W krótkoszyjnej kolbie kulistej poj. 3 l (szkło Pyrex, Jena), zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z bezwodnym $CaCl_2$, umieszcza się 2 l alkoholu handlowego (95,5%), dodaje 800—1000 g świeżego wapna palonego (CaO), po czym ogrzewa w temperaturze wrzenia na łaźni wodnej w ciągu 10—12 godzin i pozostawia przez noc. Następnie oddestylowuje się alkohol znad wapna, używając zestawu do destylacji z zabezpieczeniem od dostępu wilgoci (rurka z bezwodnym chlorkiem wapniowym).

10. 15 ml przedgonu odrzuca się, gdyż destyluje wtedy mieszanina azeotropowa (95,5% alkoholu), po czym zbiera się destylat (temp. wrz. 78°) — alkohol absolutny — bezpośrednio do butelki, w której jest przechowywany. Jeżeli destylacja przebiega zbyt powoli szyjkę kolby i rurkę kolankową należy owinąć sznurem azbestowym, aby zmniejszyć w ten sposób deflegmację. Po ukończeniu destylacji butelkę zamyka się korkiem gumowym. Jeżeli używa się korków zwykłych, należy je przedtem wysuszyć, a po założeniu zaparafinować. Butelki z korkami doszlifowanymi są mniej odpowiednie z powodu niezbyt dużej szczelności.

Tak przygotowany alkohol nosi nazwę absolutnego, jakkolwiek zawiera ok. 0,5% wilgoci.

Pozostałe w kolbie wapno, zbite zazwyczaj w twardą masę, należy usuwać małymi porcjami, cierpliwie mieszając, najlepiej łopatką metalową lub z twardego drewna. W żadnym przypadku nie wolno dodawać wody, ponieważ silnie egzotermiczna reakcja może spowodować rozerwanie kolby.

Alkohol bezwodny jest zawsze higroskopijny. Każde otwarcie butelki zwiększa procentową zawartość wody. Część alkoholu absolutnego dobrze jest umieścić w małej butelce, aby możliwie rzadko sięgać do zapasu.

Alkohol całkowicie bezwodny (absolutnie bezwodny). Wydajność wielu reakcji kondensacji, jak synteza malonianu etylu, synteza związków barbiturowych, redukcja metalicznym sodem w alkoholu, wzrasta znacznie, w przypadku użycia do reakcji alkoholu absolutnie bezwodnego.

Istnieje kilka metod otrzymywania 99,8—99,9% alkoholu ze zwykłego absolutnego (jedna z nich patrz str. 128). Stosunkowo najprostszą i najtańszą jest metoda Lund-Bjerruma, polegająca na wiązaniu wody za pomocą wytworzonego w reakcji etylenu magnezu:

$$Mg + 2C_2H_5OH \longrightarrow Mg(OC_2H_5)_2 + H_2$$
$$Mg(OC_2H_5)_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(HO)_2 + 2C_2H_5OH$$

W suchej kolbie kulistej poj. 1,5—2 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, zakończoną rurką ze świeżo prażonym bezwodnym chlorkiem wapniowym, umieszcza się 5,0 g suchych wiórków magnezowych i 0,5 g jodu, następnie dodaje 50—75 ml 99% alkoholu (nie może zawierać więcej niż 1% wody) i ogrzewa do zaniku barwy jodu.

Jeżeli reakcja nie rozpoczyna się, nie obserwuje się wydzielania pęcherzyków wodoru, dodaje się jeszcze 0,5 g jodu i ogrzewa dalej, aż do rozpuszczenia magnezu. W tym stadium dodaje się 200 ml absolutnego (99%) alkoholu i ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 30 minut, po czym oddestylowuje alkohol z tej samej kolby (temp. wrz. 78°) używając chłodnicy Liebiga połączonej z przedłużaczem z bocznym tubusem zamkniętym rurką z bezwodnym chlorkiem wapniowym.

Po odrzuceniu małego przedgonu otrzymuje się alkohol około 99,9%. Należy zwrócić szczególną uwagę, aby wszystkie części aparatury były dokładnie wysuszone, np. zwykłe korki należy uprzednio suszyć w temp. 100° (wskazówki odnośnie suszenia szkła podano na str. 14). Alkohol 99,9% jest bardzo higroskopijny i powinien być szczególnie chroniony od dostępu wilgoci.

Próba z nadmanganianem potasowym. Dodanie kryształka nadmanganianu potasowego do próbki alkoholu 99,9% (otrzymanego powyżej podaną metodą) powinno spowodować pojawienie się najwyżej jasnoróżowego zabarwienia. Ciemniejsze zabarwienie świadczy o niedostatecznym usunięciu wilgoci.

2.1.10.3. ALKOHOL METYLOWY BEZWODNY

Zwykły alkohol metylowy zawiera od 0,5 do 1% wody i około 0,1% acetonu.

Alkohol metylowy bezwodny otrzymuje się analogicznie jak etanol, tj. przez ogrzewanie w temperaturze wrzenia z wapnem palonym, wystarcza jednak użycie mniejszej jego ilości.

Wszystkie połączenia powinny być bardzo szczelne, ponieważ alkohol metylowy jest bardziej lotny niż etylowy (temp. wrz. 65°) i straty przy odwadnianiu są zwykle duże.

2.1.10.4. ACETON

Produkt handlowy chemicznie czysty zawiera zwykle około 1% wody. Do większości celów wystarcza oczyszczanie acetonu przez destylację z deflegmatorem.

Aceton bezwodny otrzymuje się przez suszenie nad bezwodnym potażem (ok. 12 godz.); po odsączeniu od środka suszącego destyluje się z zabezpieczeniem od dostępu wilgoci (temp. wrz. 56°; przedgon należy odrzucić).

Inne metody szczególnie starannego oczyszczania acetonu, np. przez podwójne połączenie z jodkiem sodowym, podaje Vogel [1].

2.1.10.5. BENZEN

Benzen handlowy zawiera zazwyczaj tiofen, jeśli na etykiecie nie oznaczono, że jest on wolny od tego związku. Tiofen, którego niewielka zawartość w benzenie nie przeszkadza w pracach preparatywnych, można wykryć próbą indofeninową.

Próbkę benzenu około 1 ml wytrząsa się z roztworem kilku miligramów

tatyny w 3 ml stężonego kwasu siarkowego. Pojawienie się intensywnego niebieskozielonego zabarwienia wskazuje na obecność tiofenu.

W celu otrzymania bezwodnego i czystego benzenu stosuje się suszenie wstępne chlorkiem wapniowym, a następnie sodem metalicznym. Po odsączeniu $CaCl_2$ wrzuca się kilka cienkich płatków metalicznego sodu. Jeśli po upływie 12 godzin powierzchnia metalicznego sodu zmieni się niewiele, odsącza się od sodu i benzen destyluje najlepiej z deflegmatorem i zabezpieczeniem od wilgoci (temp. wrz. 80°).

W przypadku gdy dodany sód zmieni się wyraźnie, należy dodać nową jego porcję i pozostawić na kilka godzin.

Podczas destylacji należy odrzucić przedgon zbierając bezwodny czysty benzen w wąskich granicach temperatur.

Dla otrzymania z handlowego benzenu chemicznie czystego produktu całkowicie bezwodnego wystarcza na ogół bezpośrednie suszenie metalicznym sodem.

2.1.10.6. CHLOROFORM

Handlowe gatunki chloroformu zawierają około 1% alkoholu dodawanego jako stabilizator. Ta mała zawartość alkoholu nie przeszkadza w stosowaniu chloroformu jako rozpuszczalnika. W nielicznych przypadkach, gdy chloroform jest używany jako produkt wyjściowy do syntezy, można usunąć alkohol wykorzystując doskonałą jego rozpuszczalność w wodzie i tworzenie związków addycyjnych z chlorkiem wapniowym: chloroform wytrząsa się 5—6 razy z równą objętością wody, oddziela starannie w rozdzielaczu, suszy nad bezwodnym chlorkiem wapniowym lub potażem przez 24 godz. i destyluje z deflegmatorem (temp. wrz. 61°). Tak przygotowany chloroform powinien być w krótkim czasie zużyty, ponieważ nawet bez dostępu światła dość szybko powstaje fosgen.

Uwaga. Chloroformu nie można suszyć metalicznym sodem (eksplozja!).

2.1.10.7. CZTEROCHLOREK WĘGLA

Chemicznie czysty czterochlorek węgla suszy się nad chlorkiem wapniowym i destyluje (temp. wrz. 76,5°). Gatunki techniczne mogą zawierać kilka procent dwusiarczku węgla — metodę oczyszczania podaje Vogel [1].

2.1.10.8. KWAS OCTOWY

Handlowy 100% kwas octowy zawiera 1—2% wody. Wodę usuwa się przez wymrożenie kwasu w chłodni. Następnie po częściowym odtajaniu dekantuje się warstwę ciekłą, która zawiera rozcieńczony kwas octowy. Dobrze jest umieścić butelkę z kwasem szyjką do dołu, aby ułatwić usunięcie części wytopionej.

Kwas całkowicie **bezwodny** (np. do redukcji katalitycznej) otrzymuje się przez kilkakrotne zamrażanie i wytapianie. Następnie destyluje się z zabezpieczeniem od wilgoci (temp. wrz. 118,5°).

2.1.10.9. OCTAN ETYLU

Zarówno produkt handlowy, jak i otrzymywany w laboratorium zawiera zawsze jako zanieczyszczenia kwas octowy, wodę i alkohol. Oczyszczanie i suszenie octanu etylu podano na str. 297 (synteza 4.13.3).

2.1.10.10. PIRYDYNA

Bezwodną pirydynę otrzymuje się przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną nad stałym wodorotlenkiem sodowym lub potasowym przez kilka godzin lub pozostawienie przez kilka dni w temperaturze pokojowej. Następnie oddestylowuje się z zabezpieczeniem od wilgoci (temp. wrz. 115,5°). Bezwodna pirydyna jest bardzo higroskopijna.

Sposób oczyszczania i suszenia innych, rzadziej używanych rozpuszczalników podaje A. Vogel [1] oraz Houben-Weyl [17].

Rozdział 3

3.1. ORGANIZACJA PRACY W PREPARATYCE ORGANICZNEJ

Synteza organiczna obejmuje szereg czynności mechanicznych, jak ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną, mieszanie, sączenie, odparowywanie, suszenie itp. Prowadzący ćwiczenia powinni zwrócić uwagę, aby zarówno wymienione czynności, jak i przede wszystkim destylacje i krystalizacje nie były wykonywane mechanicznie, i aby w ten sposób preparatyka organiczna nie stawała się przysłowiową „szkołą gotowania". Ćwiczenia z zakresu syntezy organicznej mają wprawdzie na celu nauczenie wielu czynności mechanicznych, zdobycie zręczności w różnych manipulacjach, jak np. zestawianie aparatury, wykształcenie pewnego wyczucia chemicznego do właściwego przeprowadzenia krystalizacji lub różnych typów destylacji, ale to jeszcze nie wszystko. Preparatyka powinna uczyć myślenia chemicznego, tak bardzo potrzebnego do dalszej samodzielnej już pracy w zakresie syntezy i analizy organicznej.

W toku syntezy student powinien poznać interpretację teoretyczną obserwowanych zjawisk podając w miarę możliwości równania reakcji powodujących np. wytrącanie się osadów, wydzielanie gazów, zmiany barwy itp. Powinien umieć wyjaśnić celowość każdej z wykonywanych czynności, np. dlaczego dodaje się tego lub innego odczynnika, dlaczego destyluje się z parą wodną, czy nie można postąpić inaczej — powinien również uczyć się przewidywania zjawisk doświadczalnych występujących podczas syntezy na podstawie teoretycznej znajomości przebiegających reakcji.

Wykonanie preparatu, tj. wyznaczonej syntezy organicznej, powinno być ujęte w najbardziej dydaktyczny układ czynności, tak aby przyniosło odrabiającym ćwiczenia możliwie najwięcej korzyści, a nie było sumą zabiegów mechanicznych uwieńczonych „zaliczeniem zadania".

Rolą asystenta prowadzącego ćwiczenia jest nie tylko kontrolowanie wiadomości teoretycznych i praktycznych, rzetelności pracy studenta, lecz również budzenie jego zainteresowania przebiegiem syntezy, tak bardzo istotnego dla uzyskania dobrych wyników.

Preparatyka organiczna obejmuje zespół ćwiczeń bardzo interesujących dla studentów, ze względu na zawarte w nich pewne elementy pracy twórczej. Powstające zainteresowanie należy rozwijać rozszerzając

horyzonty myślowe oraz wskazując, zwłaszcza zaawansowanym studentom, możliwości własnej inicjatywy, np. wprowadzania pewnych ulepszeń w toku pracy preparatywnej. Niejednokrotnie może się zdarzyć, że student pracujący starannie, po wprowadzeniu własnych drobnych ulepszeń uzyska lepszą wydajność końcowego produktu niż podaje to przepis. Wzmocni to wiarę we własne siły i będzie wielką zachętą do dalszej pracy.

Kolejność czynności preparatywnych powinna być w zasadzie następująca:

1. Wyszukanie w znajdującym się w danej pracowni piśmiennictwie przepisu preparatywnego, wyznaczonej przez asystenta syntezy.

Dla początkujących są to podręczniki preparatyki wskazane przez asystentów, ewentualnie przepisy opracowane w danym zakładzie znajdujące się w maszynopisie. Zaawansowani wykonują syntezy według przepisów podanych w oryginalnym piśmiennictwie chemicznym.

2. Dokładne zapoznanie się z przepisem (ewentualnie przepisanie do osobnego zeszytu).

3. Ułożenie równań wszystkich reakcji, na których opiera się synteza; jeżeli równania nie są podane w przepisie, należy je znaleźć w podręcznikach chemii organicznej, ewentualnie z pomocą asystenta. W pierwszych, najprostszych syntezach wystarcza zazwyczaj ułożenie jednego równania reakcji.

4. Wykonanie obliczeń stechiometrycznych.

Na podstawie odpowiednich równań reakcji należy sprawdzić, czy i w jakim procentowym nadmiarze są użyte odczynniki potrzebne do reakcji. Za podstawę obliczeń przyjmuje się ten substrat, który jest użyty w ilości molowo najmniejszej. Na przykład w reakcji dwuazowania aniliny i sprzęgania z β-naftolem za podstawę przymuje się anilinę, oblicza nadmiar azotynu sodu, kwasu solnego, β-naftolu; w reakcji nitrowania benzenu oblicza się nadmiar kwasu azotowego — przykładowe zestawienie obliczeń podano w tabeli 13 (str. 162).

Tabela 13 składa się z dwóch części: w pierwszej — poz. 2 — liczby podane dla poszczególnych substratów wynikają ze stosunków stechiometrycznych (równanie reakcji); w drugiej — poz. 3, 4 — liczby wskazują na ilości substratów użytych w przepisie bądź w postaci związków chemicznie czystych 100% lub technicznych około 95% (substancje stałe), bądź w stężeniach spotykanych w handlu (ciecze, np. kwasy, alkohol itp.).

Po ułożeniu równania reakcji syntezy nitrobenzenu przede wszystkim wylicza się, ile 100% kwasu azotowego potrzeba do znitrowania jednej gramocząsteczki benzenu. Z kolei za pomocą reguły trzech wylicza się, jaka ilość kwasu azotowego (100%) potrzebna jest do znitrowania ilości benzenu podanej jako substrat.

Np. jeżeli student wykonujący preparat ma przeprowadzić nitrowanie 20 g benzenu (pozycja 2), wtedy wyliczona ilość kwasu azotowego wynosi 16,1 g. W poz. 3 umieszcza się ilości substratów podane w przepisie w przeliczeniu na materiał 100%. Podana

Tabela 13

$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$

	Ilość	C_6H_6	HNO_3	$C_6H_5NO_2$
1	Ciężar cząsteczkowy	78	63	123
2	Ilości substratów teoretycznie potrzebne do syntezy	20	16,1	31,5
3	Ilości substratów podane w przepisie	100	160 g 65,3% tj. 104,4 g 100%	
4	Ilości substratów użyte w syntezie	20	32 g 65,3% tj. 20,9 g 100%	
5	Nadmiary (niedomiary) w procentach		29,8%	

Do obliczeń stechiometrycznych przyjmuje się zaokrąglone ciężary atomowe, a więc (C 12,0; H 1,0; N 14,0; Cl 35,5 itp.

w przepisie ilość kwasu azotowego, np. 160 g, nie odnosi się do materiału 100%, lecz do produktu handlowego z zasady o c. wł. 1,4, czyli 65%; należy przede wszystkim przeliczyć ją na kwas 100% (reguła trzech), w ten sposób uzyskuje się liczbę 104,5 g.

Jeżeli student używa innej ilości substratu niż podana w przepisie, np. 20 g benzenu (4 poz.), analogicznie wylicza się, jaką ilość kwasu azotowego handlowego w przeliczeniu na kwas 100%, należy użyć do syntezy, aby zachować stosunki ilościowe polecane w przepisie. Jeżeli laboratorium nie posiada kwasu 65%, lecz np. 50%, oblicza się, jaką proporcjonalną ilość tego kwasu należy użyć.

Porównanie otrzymanych liczb w poz. 2 i 4 pozwala z kolei wyliczyć, jaki nadmiar odczynnika, tj. kwasu azotowego, użyto do syntezy. Nadmiar tego odczynnika można obliczyć w procentach w następujący prosty sposób w oparciu o regułę trzech:

Jeśli 16,1 g stanowi 100%, to 20,9 — 16,1 stanowi X % z czego

$$X = \frac{4{,}8 \times 100}{16{,}1} = 29{,}8\%$$ nadmiaru kwasu azotowego.

Jaki jest cel wymienionych obliczeń?

Większość reakcji chemicznych przebiega korzystniej, z lepszą wydajnością, jeśli używa się nadmiaru jednego z substratów. Nadmiar ten tym bardziej jest potrzebny, gdy ze względów oszczędnościowych nie są używane odczynniki chemicznie czyste. Jest zatem konieczne sprawdzenie, czy w przepisie zostały uwzględnione pewne nadmiary odczynników. Zdarzają się bowiem omyłki w druku, a także w niektórych preparatykach mogą znaleźć się przepisy nie wypróbowane i niepewne.

Jeżeli obliczenia wykażą, że w przepisie nie uwzględniono nadmiarów bądź tylko minimalne, po konsultacji z asystentem należy zastosować odpowiedni nadmiar zależnie od rodzaju reakcji i stopnia czystości używanych odczynników, zazwyczaj od 20 do 100%.

Za pomocą podstawowego równania reakcji należy również obliczyć, jaka jest spodziewana teoretyczna, a więc 100% wydajność syntetyzowanego produktu z ilości podstawowego substratu użytego do reakcji, np. ile nitrobenzenu powstanie z 20 g benzenu, o ile z jednej gramocząsteczki benzenu (78) teoretycznie otrzymuje się 1 gramocząsteczkę nitrobenzenu (123). Uzyskaną w ten sposób wydajność teoretyczną przyjmuje się za 100% i w stosunku do niej wyraża otrzymaną wydajność praktyczną — wydajność własną (zwykły rachunek procentowy). Nabranie biegłości w rachunku stechiometrycznym ma duże znaczenie jako przygotowanie do bardziej samodzielnej pracy w przyszłości.

Przy wykonywaniu syntezy opisanej w piśmiennictwie lakonicznie i niedokładnie, oraz przy otrzymywaniu związków nowych lub też nowymi metodami, potrzebne ilości substratów dobiera się wyłącznie na podstawie założeń teoretycznych i pewnych analogii. Liczyć należy uważnie i bez pośpiechu, gdyż nieraz omyłka w rachunku spowodowała niedostateczne użycie odczynnika, a stąd zły przebieg całej syntezy oraz stratę wielu godzin pracy.

5. Z kolei student powinien zaznajomić się z teoretycznymi podstawami wykonywanej syntezy i w przypadkach gdy zachodzące przemiany nie stanowią prostych reakcji podwójnej wymiany, przyłączenia czy jednoznacznej kondensacji, zapoznać się z mechanizmem reakcji. Sumaryczne równanie, w którym jest ujęty wynik ostateczny, nie wyjaśnia poszczególnych stadiów reakcji, roli katalizatorów itp.

Cenne wskazówki można znaleźć w odpowiednich rozdziałach podręczników preparatyki [1, 15, 18], w których są omówione teoretyczne podstawy głównych typów syntezy organicznej z uwzględnieniem nowoczesnych interpretacji. Jeżeli nawet potrzebna synteza nie jest opisana w danej preparatyce, można tam znaleźć rozważania ogólne dotyczące typu wykonywanej reakcji, np. estryfikacji, kondensacji Friedela-Craftsa, Skraupa czy innych reakcji o znaczeniu ogólnym. Podane wskazówki ogólne ułatwiają zrozumienie poszczególnych etapów syntezy, ponadto należy również sięgać do podręczników chemii organicznej.

Bardzo dobrym zwyczajem jest przestudiowanie odpowiedniego rozdziału chemii organicznej przed rozpoczęciem zamierzonej syntezy, np. przed wykonaniem syntezy aniliny należy przestudiować metody otrzymywania amin i przypomnieć sobie główne ich reakcje. Ten sposób postępowania w czasie ćwiczeń pozwoli powtórzyć i lepiej przyswoić przynajmniej podstawowe działy chemii organicznej. Otrzymywane w toku preparatyki substancje reprezentują różne klasy związków chemicznych — znane dotąd z wykładów i podręczników teoretycznie i niejako abstrakcyjnie, stają się podczas ćwiczeń czymś realnym i uchwytnym.

Przede wszystkim jednak przed przystąpieniem do syntezy należy umieć wyjaśnić cel każdej kolejnej czynności podanej w przepisie, np. dodawania kwasu, zasady lub destylacji z parą wodną. Odpowiedzi na

pytania szuka się w rozważaniu zachodzących reakcji, mając na uwadze, że po właściwej syntezie wszelkie dalsze czynności mają na celu oddzielenie właściwego produktu reakcji od nieprzereagowanych substratów, produktów ubocznych i wtórnych. Wykorzystuje się w tych przypadkach różnice we właściwościach fizycznych, np. lotność z parą wodną, różnice w rozpuszczalności, lub też różnice w charakterze polarnym przez zamianę produktu właściwego lub ubocznego (zanieczyszczenia) w pochodną, najczęściej w sól.

Podstawy teoretyczne i wskazówki praktyczne stosowanych metod wyodrębniania i oczyszczania związków organicznych — destylacja z parą wodną, destylacja frakcyjna, ekstrakcja i inne — podano w rozdz. 2. W razie napotkania większych trudności student powinien zwrócić się o wyjaśnienie do asystenta. Tylko gruntowne opracowanie teoretyczne syntezy zapewni maksymalną korzyść z wykonywanych ćwiczeń, które w przeciwnym razie przyniosą jedynie pewien zasób wprawy laboratoryjnej, co na poziomie wyższego nauczania w żadnym przypadku nie jest wystarczające.

6. Następnym etapem przygotowania do syntezy jest: a) zaplanowanie elementów aparatury, których student nie posiada w wyposażeniu (np. lejek do sączenia na gorąco, zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, kolby, lejki sitowe odpowiednich rozmiarów) i pobranie ich z magazynu; b) zestawienie potrzebnej aparatury; c) zaplanowanie potrzebnych do wykonania syntezy odczynników i pobranie ich z magazynu.

Odczynniki powinny być pobierane zasadniczo w ilościach wynikających z obliczeń; bezpośrednio przed użyciem należy je jeszcze raz zważyć. Jeśli student pobiera z magazynu substraty czyste technicznie (dotyczy to szczególnie cieczy), powinien pobrać ilości większe od obliczonych o 20—30%, ponieważ konieczne oczyszczanie przez destylację spowoduje mniej więcej takie straty. Wykonujący ćwiczenia powinni przyzwyczaić się do planowania wszystkich potrzebnych do syntezy pomocy naukowych, co zaoszczędzi częstego chodzenia do magazynu i straty czasu. Należy zwrócić uwagę, aby nie było omyłek w wypisywanych ilościach odczynników.

Złe planowanie może być przyczyną nieudania się całej syntezy, jeżeli np. w czasie gdy magazyn jest zamknięty, zabraknie kilku gramów niezbędnego odczynnika.

Wskazana jest również kontrola zaplanowanych przez studentów chemikaliów, np. magazyn wydaje je dopiero po zaakceptowaniu przez asystenta. System ten zapewnia bardziej oszczędną gospodarkę.

7. Z kolei student powinien zgłosić się do asystenta, przedstawiając mu do aprobaty zestawioną aparaturę oraz wykonane obliczenia stechiometryczne, jest to szczególnie niezbędne przy pierwszych kilku preparatach, przy dalszych sprawdzanie aparatury i obliczeń może odbywać się już w toku syntezy.

Aparatura powinna być czysta, sucha i starannie zmontowana, wszelkie krzywe, pochyłe ustawienia nie mogą mieć miejsca. Mieszadła powinny poruszać się bez tarcia, co należy wypróbować co najmniej przez 1/2 godziny przed rozpoczęciem właściwej syntezy. Korków nie wolno uszczelniać papierkami.

Korki bardzo porowate, przepuszczające gazy, uszczelnia się parafiną, gdy reakcja przebiega w niskiej temperaturze, bądź lakiem Mendelejewa, dobrym, wysokotopliwym środkiem uszczelniającym (sposób przygotowania laku podano na str. 16).

8. Po uzyskaniu aprobaty asystenta student przystępuje do wykonania syntezy. Wszystkie czynności i obserwowane zjawiska w toku przebiegających reakcji powinny być zwięźle i dokładnie notowane. Sposób prowadzenia notatek omówiono na str. 166.

Różnice w indywidualnych cechach pracy eksperymentatora oraz różnice w czystości materiałów wyjściowych sprawiają, że przebieg syntezy najczęściej nie jest ściśle zgodny z podanym w przepisie, np. po innym czasie wytrąca się osad lub występuje zmiana barwy, reakcja nie przebiega samoistnie, jak to przewidywano w przepisie, lub przebiega gwałtowniej, po określonym czasie nie przestają wydzielać się gazy, olej nie krzepnie itp. Te właśnie odchylenia powinny być dokładnie obserwowane i notowane. Dla uważnego studenta mogą stać się źródłem ulepszeń zarówno metody pracy jak i uzyskiwanych wydajności.

Praca studenta powinna być w miarę możności 2—3 razy dziennie obserwowana przez asystenta, który kontroluje przygotowanie teoretyczne, sposób prowadzenia notatek i wskazuje niedociągnięcia. Konsultacje te powinny być krótkie, 10—15-minutowe.

Asystent powinien również zwracać uwagę na przestrzeganie bezpieczeństwa pracy i czystości.

Wszystkie reakcje, w których wydzielają się szkodliwe dymy, gazy lub powstają substancje o przykrych woniach lub łzawiące, powinny być prowadzone pod dobrze działającym wyciągiem. Stół do ćwiczeń powinien być czysty i suchy, podłoga nie zaśmiecona.

9. Po ukończeniu syntezy, oczyszczeniu i scharakteryzowaniu otrzymanego związku student umieszcza go w odpowiedniej wielkości wytarowanej, suchej butelce (ciecze) lub słoiku (substancje stałe). Na etykiecie pisze się nazwę i wzór substancji, liczbę gramów, temperaturę topnienia lub wrzenia oraz swe nazwisko i numer stołu. Jeżeli tylko pozwala na to czas, to poza zastosowaniem zwyczajnych kryteriów czystości, jak oznaczenie temperatury topnienia lub wrzenia, wskazane jest scharakteryzowanie otrzymanego związku również za pomocą reakcji z odczynnikami grupowymi lub specjalnymi. Wraz z preparatem student oddaje do kontroli notatki. Niecelowe wydaje się wymaganie oddzielnie pisanego pro-

tokołu wykonywanych czynności. **Protokół taki** jest zazwyczaj niedokładnym skrótem notatek, pełnym błędów, i płacimy go zajmuje czas, a niczego nie uczy.

3.2. O SPOSOBIE PROWADZENIA NOTATEK LABORATORYJNYCH

Integralną częścią wszystkich doświadczalnych prac chemicznych, zwłaszcza z zakresu chemii organicznej, jest dokładne prowadzenie notatek z wykonywanych czynności. Jest sprawą dużej wagi wdrażanie studentów od razu do właściwego prowadzenia notatek, ponieważ ćwiczenia w czasie studiów akademickich mają przygotować do prawidłowej, przyszłej samodzielnej pracy eksperymentalnej.

Głównym celem notatek laboratoryjnych jest zapewnienie odtwarzalności uzyskanych wyników, co jest podstawowym warunkiem przydatności wszelkich opracowań dla przemysłu i badań oryginalnych.

Prowadzenie notatek ma przede wszystkim dużą wartość dydaktyczną, systematyczne notowanie obserwowanych zjawisk pobudza spostrzegawczość i inicjatywę badawczą, pobudza również do krytycznego wyprowadzania wniosków z obserwowanych faktów. Krytyczne wnioskowanie z dokonywanych obserwacji powinno obejmować przede wszystkim porównanie wyników własnych z przewidywanym teoretycznie przebiegiem syntezy (równania reakcji). Ponadto należy porównywać obserwowane zjawiska z opisem przebiegu syntezy podanym w przepisie preparatywnym, np. wytrącanie się osadów, rozdzielanie warstw, wydzielanie gazów itp. Konieczne jest jednak, aby studenci otrzymali od asystentów prowadzących ćwiczenia dokładne wskazówki, jak należy prowadzić notatki; złe notatki nie uczą niczego i są tylko stratą czasu.

Notatki powinny być prowadzone w laboratorium możliwie w toku wykonywanych czynności, bądź bezpośrednio po ich ukończeniu. Opisywanie dokonanych czynności eksperymentalnych i obserwowanych zjawisk w kilka godzin lub później po ich zakończeniu jest niecelowe. Pamięć jest zawodna, łatwo zapomnieć drobne nieraz szczegóły dotyczące temperatury, czasu reakcji itp., które niejednokrotnie decydują o odtwarzalności wyników.

Dziennik laboratoryjny powinien być pozostawiany w miejscu pracy; jest to bardzo pożyteczna zasada, której powinni przestrzegać również i zaawansowani pracownicy naukowi. Dziennik laboratoryjny, najlepiej w sztywnej oprawie, powinien mieć stronice ponumerowane i zaopatrzone w margines (uwagi dodatkowe, uwagi asystenta). Nie należy wyrywać stronic ani wymazywać gumą. Niepotrzebne czy źle napisane ustępy przekreśla się. Każdy dzień pracy powinien być oznaczony datą.

Opis syntezy rozpoczyna się od podania nazwy substancji syntetyzowanej oraz piśmiennictwa, tj. źródła, z którego zaczerpnięto przepis. Następnie podaje się równanie ilustrujące przebieg reakcji oraz ostateczny

wynik obliczeń stechiometrycznych, ilości użytych odczynników, stosowane nadmiary w procentach oraz spodziewaną wydajność teoretyczną (str. 162, tabela 13). Szczegółowe obliczenia wskazane jest prowadzić w innym zeszycie a nie na luźnych kartkach, które łatwo zgubić, ponieważ w razie niepowodzenia w pracy może zajść potrzeba skontrolowania rachunku. Z kolei bardzo jest celowe zrobienie schematycznego rysunku używanej aparatury z podaniem pojemności naczyń; uczy to studentów cennej umiejętności szkicowania, bardzo potrzebnej w przyszłej pracy, ponieważ chemik lub farmaceuta spotyka się niejednokrotnie z potrzebą wykonania szkicu zamawianej aparatury, szczególnie szklanej. Z kolei notatki powinny zawierać opis czynności i obserwacji ze szczególnym zwróceniem uwagi na zjawiska takie jak: czas, po którym rozpoczyna się samorzutna reakcja, czas jej trwania, temperatura do jakiej rozgrzewa się mieszanina reagująca, ile godzin ogrzewano bądź chłodzono w toku prowadzonej reakcji i w jakiej temperaturze (pomiary temperatury najlepiej ująć w tabelę), kiedy w toku reakcji obserwowano rozpuszczanie się bądź pojawianie oleju lub osadu i w jakiej postaci (ciężka, krystaliczna, puszysta, kształt kryształów), czy obserwowano wydzielanie się dymów i jak długo, czy występowały zmiany zabarwienia i kiedy, czy pojawia się bądź zanika zapach, czy następowało zesmolenie.

W przypadkach gdy w toku syntezy stosuje się destylację, należy zważyć i zanotować wydajność przynajmniej większych frakcji oraz scharakteryzować ich wygląd i zapach.

Wskazane jest również zanotowanie wagi surowego produktu użytego do destylacji, co pozwala następnie ocenić bilans destylacji. Jeżeli produkt reakcji jest stały, należy zanotować wydajność produktu surowego po wysuszeniu względnie wilgotnego po dobrym odciśnięciu — tylko w przypadku, gdy oczyszcza się przez krystalizację z wody. W dzienniku laboratoryjnym należy z kolei zanotować ilość substancji i rozpuszczalnika oraz wydajność krystalizacji.

Po ukończeniu syntezy i otrzymaniu właściwego, czystego produktu reakcji należy go scharakteryzować podając wygląd, zapach, kształt kryształów, temperaturę topnienia lub wrzenia i inne właściwości, jeżeli były badane.

Przede wszystkim należy podać wydajność w gramach i w procentach wydajności teoretycznej.

Notatki powinny mieć styl zwięzły, zdania krótkie, odzwierciedlające możliwie dokładny obraz zarówno wykonywanych czynności jak i obserwowanych zjawisk podczas reakcji. Notatki nie mogą być bezmyślną kopią przepisu, lecz możliwie wiernie powinny odzwierciedlać indywidualne obserwacje studenta. Na przykład jeżeli w przepisie podano: należy ogrzewać 3—4 godziny w celu kondensacji, w notatkach zapis powinien brzmieć inaczej, zawierać konkretną informację jak długo ogrzewano, np. 3 godz. 20 min., tj. od 10^{00} do 13^{20}. Poza tym, jeżeli tylko możliwe,

należy podać powód, dla którego przerwano dalsze ogrzewanie, np. ogrzewano do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru, do rozdzielenia warstw, zagęszczenia masy itp.

Jeżeli w przepisie zalecono ogrzewanie w pewnym rozdziale temperatur, np. 70—90° lub poniżej 70°, nie należy pisać w notatkach ogólnikowo, że utrzymywano temperaturę w granicach 70—90°, lecz podać konkretny czas i przedział obserwowanej temperatury — należy zanotować przynajmniej kilka temperatur odczytywanych w możliwie równych odstępach czasu (np. 83°, 84°, 82°, 85°). Odstępy te będą zależne od czasu ogrzewania; jeżeli reakcję prowadzi się przez kilka godzin, wystarcza odczyt co 0,5 godz. (po ustaleniu się temperatury), jeżeli ogrzewa się przez 10 minut — odczyt co 2—3 min. Jeżeli w toku czynności preparatywnych zakwaszano lub alkalizowano, należy podać przynajmniej w przybliżeniu ilość dodanego kwasu lub zasady oraz zmiany obserwowane w mieszaninie reagującej. Wyniki destylacji frakcyjnej zwykłej lub pod zmniejszonym ciśnieniem powinny być ujęte w tabelę, tak jak podano na str. 80. Jeżeli stosuje się destylację z parą wodną, należy zanotować czas jej trwania, objętość destylatu.

Opis krystalizacji nie powinien ograniczyć się do zdania „przekrystalizowano produkt z wody". Należy podać, czy próbowano krystalizacji z innych rozpuszczalników i jaki był wynik, jaki był przebieg krystalizacji małej próbki, czy substancja jest łatwo czy trudno rozpuszczalna, czy krystalizuje szybko lub ma skłonność do tworzenia roztworów przesyconych. Należy też podać, jaką ilość surowego produktu (suszonego czy wilgotnego) krystalizowano z jakiej ilości rozpuszczalnika, po jakim czasie wydzieliły się kryształy i w jakiej postaci.

Stałe fizyczne otrzymanego związku — temperatura wrzenia, topnienia powinny być podane z uwzględnieniem granic, a nie za pomocą jednej cyfry. Produkty otrzymywane przez studentów nigdy nie są tak czyste, aby wrzenie lub topnienie mieściły się w wąskich granicach. Obserwowane granice powinny być rzetelnie podane, ponieważ stanowią ważne kryterium czystości otrzymanego związku. Zwłaszcza odnosi się to do temperatury topnienia, ponieważ granice temperatury wrzenia można odczytać z dokładnie prowadzonej tabelki.

Należy podkreślić, że notatki powinny być pisane w formie bardzo zwięzłej, niemal telegraficznej, luźno i przejrzyście. Wskazane są odstępy i podkreślenia, natomiast zbędne wszelkie uzasadnienia teoretyczne wykonywanych czynności, zaciemniające obraz pracy. Asystent powinien mieć możność szybkiego zapoznania się z treścią notatek, aby z ich pomocą zorientować się w błędach popełnionych podczas wykonywania syntezy.

Jak już wspomniano na str. 165, w wielu syntezach organicznych podczas ćwiczeń, studenci pracujący dokładnie i z inicjatywą, mogą wprowadzić drobne ulepszenia pod warunkiem jednak, że wszystkie obserwacje będą natychmiast i dokładnie zanotowane już w czasie ćwiczeń. Tego rodzaju „racjonalizatorstwo" jest znakomitą zaprawą do przyszłej, samodzielnej pracy. Usprawnienie metodyki postępowania i związana z tym niejednokrotnie poprawa wydajności zależy często od bardzo drobnych i mało uchwytnych różnic w szczegółach postępowania. Nie zanotowane uchodzą pamięci i nie łatwo można je reprodukować, a w każdym razie pociąga to dużą stratę czasu.

Do roli asystenta należy wielokrotne kontrolowanie i przypominanie o pisaniu notatek możliwie bezpośrednio po ukończeniu pewnego etapu syntezy dopóty, dopóki nie stanie się to zwyczajem studenta.

Zdaję sobie sprawę, że nie wyczerpałam w niniejszym rozdziale wszystkich wskazówek potrzebnych do dobrego prowadzenia notatek laboratoryjnych, ograniczyłam się jedynie do omówienia najczęściej spotykanych błędów i niedociągnięć.

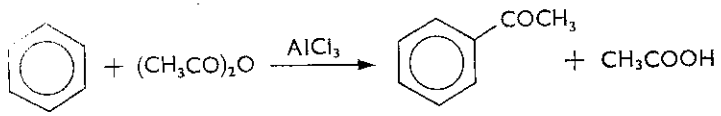
Piśmiennictwo

1. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT. — 2. *Fieser L. F.:* Experiments in Organic Chemistry, Boston 1951, Heath and Company. 3. *Lucas H. J., Pressman D.:* Principles and Practice in Organic Chemistry, New York 1949, — *Landolt-Börnstein:* Physikalisch-chemische Tabellen. — 5. *Jerzmanowska Z.:* Analiza jakościowa związków organicznych (wyd. IV), Warszawa 1967, PZWL. — 6. *Kuhn R., Ledęrer E.:* Ber. 64, 1349 (1931). — 7. *Callow N. H.:* The Biochemical Journal 33, 559 (1939). — 8. *Reichstein T., Moutigel C.:* Helv. Chim. Acta 22, 1212, 1222 (1939). — 9. *Reichstein T., Jebi J.:* Helv. Chim. Acta 33, 1013 (1950); *Stoll A., Pereira A., Renz J.:* Helv. Chim. Acta 32, 293 (1949). — *Šantavý F.:* Pharm. Acta Helv. 25, 257 (1950). 11. *Sosa A.:* Bull. Soc. Chim. Biol. 32, 344 (1950); *Bhuvanendram R., Manson W., Spring F. S.:* J. Chem. Soc. 1950, 342; *Stoll A., Pereira A., Renz J.:* Helv. Chim. Acta 33, 1637 (1950). — 12. *Brockmann H., Shodder H.:* Ber. 74, 73 (1941). — 13. Standartmethoden der praktischen Chemie (praca zbiorowa), Braunschweig 1966. — 14. *Stahl E.:* Dünnschichtchromatographie, Berlin 1962, Springer-Verlag — 15. Organikum, Organisches-Chemisches Grundprakticum, Berlin 1965, VEB Deutscher-Verlag. — 16. *Kofler L., Kofler A.:* Mikrochemie 34, 374, (1950); *Kofler L., Kofler A.:* Thermomikromethoden, Verlag-Chemie 1954. — 17. *Houben-Weyl:* Methoden der organischen Chemie. Allgemeine Laboratoriumpraxis, Bd. I/2, Stuttgart 1959, G. Thieme-Verlag. — 18. *Gattermann-Wieland:* Die Praxis des organischen Chemikers, Berlin 1962.

Rozdział 4

4.1. ALDEHYDY, KETONY I POCHODNE

4.1.1. ACETOFENON (FENYLOMETYLOKETON) (REAKCJA FRIEDELA-CRAFTSA)



Odczynniki		Aparatura	
Benzen bezw.	50 ml	Kolba trójszyjna	250 ml
Bezwodnik kwasu octowego	12,5 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Chlorek glinowy bezw.	40 g	Chłodnica zwrotna z urządzeniem do odprowadzania chlorowodoru (ryc. 17)	
Kwas solny stęż.	ok. 30 ml	Wkraplacz	25 ml
Eter	90 ml	Rozdzielacz	250 ml
Wodorotlenek sodowy — roztwór 10%	50 ml	Zestaw do oddestylowywania eteru i benzenu (ryc. 39)	
Chlorek wapniowy bezw.		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 64; kolba Claisena poj. 25 ml)	
		Kolba stożkowa	25 ml

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz poj. 25 ml oraz chłodnicę zwrotną, połączoną poprzez rurkę z chlorkiem wapniowym z urządzeniem do odprowadzania chlorowodoru, umieszcza się 50 ml bezw. benzenu (1) i 40 g bezwodnego, dobrze sproszkowanego chlorku glinowego (2).

Następnie mechanicznie mieszając wkrapla się w ciągu 0,5 godz. 12,5 g (0,12 mola) bezwodnika kwasu octowego (3).

Wkraplaniu bezwodnika towarzyszy reakcja egzotermiczna oraz wydobywanie się znacznych ilości chlorowodoru. Nie przerywając mieszania ogrzewa się zawartość kolby do łagodnego wrzenia na łaźni wodnej przez 0,5 godz., po czym mieszaninę reagującą oziębia i przenosi do zlewki pojemności 250 ml, w której znajduje się 100 g drobno potłuczonego lodu. Tworzący się w wyniku hydrolizy wodorotlenek glinowy rozpuszcza się przez dodanie stęż. kwasu solnego (około 30 ml), ochładza zawartość zlewki, przenosi do rozdzielacza i dodaje około 30 ml eteru.

Mieszaninę wytrząsa się, a po rozwarstwieniu oddziela dolną warstwę wodną od górnej benzenowo-eterowej. Warstwę wodną ekstrahuje się jeszcze dwukrotnie 30 mililitrowymi porcjami eteru. Wyciągi eterowe łączy się z zasadniczym roztworem benzenowo-eterowym, przenosi do rozdzielacza i przemywa 2—3-krotnie 10% roztworem wodorotlenku sodowego do reakcji alkalicznej warstwy wodnej, a następnie wodą do reakcji obojętnej.

Ekstrakt benzenowo-eterowy suszy się chlorkiem wapniowym, sączy i oddestylowuje rozpuszczalniki (eter, benzen) z łaźni elektrycznej (4). Pozostałość przelewa się do kolby Claisena i destyluje zbierając frakcję w temp. 91—92°/18 mm Hg. Otrzymuje się żółtawą ciecz, która wymrożona krzepnie po potarciu szklaną bagietką o ścianki naczynia (temp. topn. 20°).

Otrzymuje się 11,5—12,5 g, co stanowi 78—85% wyd. teor. w przeliczeniu na bezwodnik octowy (5).

Uwagi

1. Benzen suszy się wstępnie przez 12 godz. chlorkiem wapniowym, sączy, dodaje kilka cienkich płatków metalicznego sodu i pozostawia na 12 godz. Jeżeli powierzchnia sodu zmieni się nieznacznie, benzen po przesączeniu może służyć do powyższej syntezy, natomiast w przypadku wyraźnej zmiany sodu należy dodać nową jego porcję i pozostawić jeszcze na kilka godzin.

2. Aktywność katalizatora warunkuje przebieg syntezy. Użyty chlorek glinowy powinien być bezwodny. Przechowywany w nieodpowiednich warunkach ulega pod wpływem wilgoci rozkładowi.
Do syntezy może być zastosowany produkt handlowy tylko wtedy, gdy ma wygląd sypkiego, jasnożółtego proszku, w innym przypadku należy go sublimować.
Laboratoryjną metodę otrzymywania chlorku glinowego podają Gattermann i Wieland.

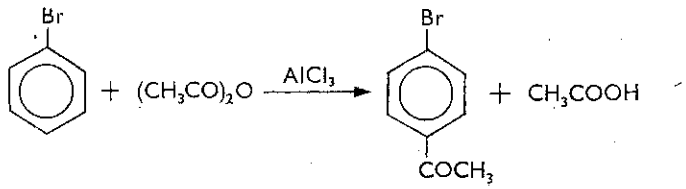
3. Bezwodnik kwasu octowego powinien być świeżo destylowany, temp. wrz. 139°.

4. Przy oddestylowywaniu należy zachować ostrożność — rozpuszczalniki łatwopalne.

5. W przypadku zastosowania chlorku acetylu zamiast bezwodnika octowego otrzymuje się produkt z wydajnością o połowę mniejszą.

Piśmiennictwo. *Gattermann-Wieland:* Die Praxis des organischen Chemikers, Berlin 1962, str. 297.

4.1.2. p-BROMOACETOFENON (REAKCJA FRIEDELA-CRAFTSA)



Odczynniki		Aparatura	
Bromobenzen	15,7 g	Kolba trójszyjna	200 ml
Chlorek glinowy bezw.	40 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Dwusiarczek węgla bezw.	50 ml	Chłodnica zwrotna	
Bezwodnik octowy	10,2 g	Wkraplacz	25 ml
Kwas solny stęż.		Urządzenie do pochłaniania chlorowodoru	
Benzen lub eter			
Wodorotlenek sodowy	2 g	Moździerz z pistlem	
Chlorek wapniowy bezw.		Chłodnica Liebiga	
		Zlewka	250 ml
		Rozdzielacz	200—300 ml
		Kolba destylacyjna	50 ml
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 50 ml z deflegmatorem)	

W kolbie trójszyjnej (1) poj. 200 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną i wkraplacz umieszcza się 15,7 (0,1 mola) świeżo destylowanego bromobenzenu (temp. wrz. 156°) i 50 ml bezw. dwusiarczku węgla (2), a następnie dodaje porcjami dość szybko (3) 40 g sproszkowanego bezwodnego chlorku glinowego.

Wylot chłodnicy należy zaopatrzyć w urządzenie do pochłaniania wywiązującego się podczas reakcji chlorowodoru (ryc. 17). Aparatura powinna być bardzo szczelna ze względu na dwusiarczek węgla, który jest związkiem lotnym i łatwo palnym. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do łagodnego wrzenia (t. wrz. CS_2 46°), a następnie dodaje powoli z wkraplacza w ciągu około 10 minut 10,2 g świeżo destylowanego bezwodnika octowego (4), utrzymując w dalszym ciągu łagodne wrzenie mieszaniny. Po dodaniu całej ilości bezwodnika ogrzewa się jeszcze przez około pół godziny w temperaturze wrzenia. Reakcji towarzyszy obfite wydzielanie się chlorowodoru.

Po zakończeniu ogrzewania usuwa się chłodnicę zwrotną, wkraplacz i mieszadło (5), łączy środkowy otwór kolby z chłodnicą Liebiga a pozostałe dwa zamyka szczelnymi korkami i oddestylowuje dwusiarczek węgla. Następnie pozostawia się mieszaninę do częściowego ochłodzenia,

i jeszcze ciepłą wylewa powoli, mieszając, do zlewki (poj. 250 ml) zawierającej około 100 ml wody z lodem zakwaszonej 5 ml stęż. kwasu solnego.

W celu usunięcia z kolby pozostałej niewielkiej ilości produktów reakcji, wymywa się ją za pomocą zakwaszonej wody z lodem. Ogólna objętość płynu wynosi około 200 ml. Płyn ten ekstrahuje się dwukrotnie w całości lub porcjami benzenem albo eterem używając po 15—20 ml rozpuszczalnika na każde 100 ml płynu. Ekstrakty łączy się i przemywa dwukrotnie wodą (30 i 20 ml), 10% roztworem wodorotlenku sodowego (20 ml) i ponownie dwa razy wodą po 20 ml.

Ostatnia woda przemywająca powinna być bezbarwna i ostro się oddzielać. Jeżeli wydzieli się osad, należy włączyć go do warstwy wodnej.

Ekstrakt suszy się około 5 g chlorku wapniowego, przesącza i oddestylowuje rozpuszczalnik z łaźni elektrycznej z kolby destylacyjnej poj. 50 ml z wkraplaczem (ryc. 39). Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem z kolby Claisena pojemności 50 ml z deflegmatorem (ryc. 64) zbierając frakcję wrzącą w granicach 3° (6).

p-Bromoacetofenon wrze w temperaturze 129—130°/15 mm Hg. W ten sposób uzyskuje się 10—12 g (50—60% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego produktu o temp. topn. 49—50,5° (7).

Uwagi

1. W razie braku kolby trójszyjnej można zastosować kolbę kulistą, zaopatrzoną w nasadkę trójramienną.

2. Jeżeli roztwór bromobenzenu w dwusiarczku węgla nie jest przezroczysty, należy go wysuszyć chlorkiem wapniowym i przesączyć przed dodaniem chlorku glinowego.

3. Chlorek glinowy należy proszkować pod wyciągiem, szybko, małymi porcjami w dość dużym ogrzanym moździerzu i natychmiast wsypywać do słoika ze szczelnym zamknięciem.

4. Bezwodnik octowy powinien wrzeć w temp. 136—139°.

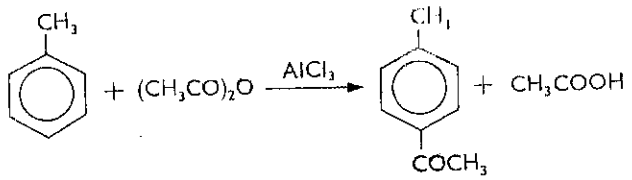
5. Przy użyciu kolby kulistej należy usunąć wkraplacz, chłodnicę, mieszadło i nasadkę.

6. Podczas destylacji p-bromoacetofenon łatwo krzepnie na chłodnych powierzchniach, dlatego w żadnym razie nie należy stosować żadnego dodatkowego chłodzenia. Potrzebne jest natomiast szybkie destylowanie, a ponadto w ciągu destylacji ogrzewanie miękkim płomieniem palnika rurki zgęszczającej kolbki oraz powierzchni przedłużacza (krówki).

7. Jeżeli podwójne połączenie chlorku glinowego z p-bromoacetofenonem nie zostanie dobrze rozłożone przez wodę, otrzymuje się destylat o barwie żółtawej. Wtedy powtórna destylacja daje produkt czysty.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 109.

4.1.3. p-METYLOACETOFENON (REAKCJA FRIEDELA-CRAFTSA)



Odczynniki		Aparatura	
Toluen bezw.	51 ml	Kolba trójszyjna	200—250 ml
Bezwodnik kwasu octowego	10,2 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Chlorek glinowy	30 g	Wkraplacz	25 ml
Kwas solny stęż. (d 1,19)	60 g	Rurka z $CaCl_2$	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 10%		Chłodnica zwrotna	
Siarczan magnezowy bezw. lub siarczan sodowy bezw.		Urządzenie do pochłaniania chlorowodoru	
		Zlewka	400 ml
		2 rozdzielacze	250, 100 ml
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 25 ml z deflegmatorem Vigreux — ryc. 64).	

Kolbę trójszyjną poj. 200—250 ml zaopatruje się w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz zakończony rurką z chlorkiem wapniowym i chłodnicę zwrotną połączoną z urządzeniem do pochłaniania chlorowodoru (ryc. 17) (1). W kolbie umieszcza się 30 g sproszkowanego chlorku glinowego i 51 ml czystego bezwodnego toluenu (2), a następnie wkrapla powoli, w ciągu ok. 10 min., jednocześnie mieszając, 10,2 g (0,1 mola) świeżo destylowanego bezwodnika kwasu octowego (3).

Po dodaniu bezwodnika ogrzewa się na łaźni wodnej, w dalszym ciągu mieszając, do momentu, gdy zaprzestanie wydzielać się chlorowodór (ok. 1 godz.). Następnie zawartość kolby oziębia się i wylewa do zlewki zawierającej 30 g pokruszonego lodu i 30 g stęż. kwasu solnego, jednocześnie mieszając do całkowitego rozpuszczenia soli glinowej. Uzyskaną mieszaninę przenosi się do rozdzielacza, oddziela warstwę toluenową, którą przemywa się wodą, 10% roztworem wodorotlenku sodowego (do uzyskania odczynu obojętnego), ponownie wodą i suszy siarczanem magnezowym lub sodowym. Wysuszony roztwór sączy się do kolby Claisena z deflegmatorem Vigreux i przemywa środek suszący niewielką ilością toluenu. Toluen oddestylowuje się pod zwykłym ciśnieniem (ryc. 39) prowadząc destylację do uzyskania temp. ok. 125°. Po ochłodzeniu pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem i zbiera frakcję wrzącą w temp. 95—97°/8 mm Hg.

Otrzymuje się 8—10,4 g (60—77,5% wyd. teor.) jasnożółtej cieczy.

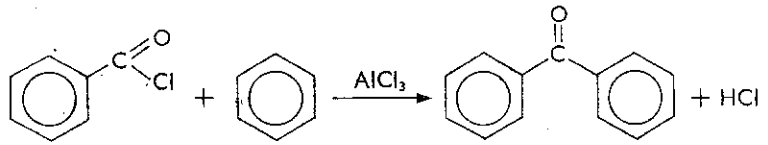
U w a g i

1. Zestaw należy umieścić pod wyciągiem.
2. Toluen nie powinien zawierać związków siarki, a poza tym należy go odwodnić sodem metal. (por. rozdz. 2.1.10., str. 154).
3. Temp. wrz. 139°.

P i ś m i e n n i c t w o. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna (tłum. pol.). Warszawa 1964, WNT, str. 745.

4.1.4. BENZOFENON (REAKCJA FRIEDELA-CRAFTSA)

M e t o d a 1



Odczynniki		Aparatura	
Chlorek benzoilu	35 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Benzen bezw.	120 ml	Chłodnica zwrotna	
Chlorek glinowy bezw.	35 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas solny stęż.	10 ml	Zestaw do destylacji z parą wodną (ryc. 83) (kolba kulista długoszyjna poj. 1000 ml)	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 10%	50 ml	Rozdzielacz	
Eter etylowy	110 ml	Zlewka	100 ml
Chlorek wapniowy bezw.		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (ryc. 39)	
		Zestaw do dest. pod zmn. ciśn. (kolba Claisena 50 ml — ryc. 64)	

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się mieszaninę 120 ml bezwodnego benzenu (1) i 35 g (0,25 mola) chlorku benzoilu. Wylot chłodnicy poprzez rurkę z bezw. $CaCl_2$ łączy się z urządzeniem do odprowadzania chlorowodoru (ryc. 17). Łagodnie mieszając dodaje się powoli, porcjami, w ciągu ok. 15 min. 35 g dobrze sproszkowanego chlorku glinowego (2) — mieszanina rozgrzewa się i przybiera zabarwienie brunatne. Następnie zawartość kolby ogrzewa się na łaźni wodnej w temp. 50° tak długo, aż zmniejszy się znacznie wydzielanie chlorowodoru (2—3 godz.).

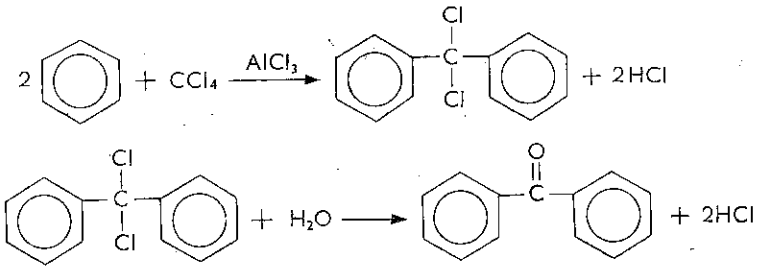
Otrzymaną mieszaninę przenosi się do kolby destylacyjnej i używając chłodnicy Liebiga oddestylowuje benzen z łaźni elektrycznej (3). Ciepłą jeszcze pozostałość przenosi się do kolby kulistej poj. 1000 ml zawierającej 30 ml wody z lodem (4), po czym dodaje 10 ml stęż. kwasu solnego i poddaje destylacji z parą wodną przez ok. 20 min. (5).

Pozostałość w kolbie chłodzi się, przenosi do rozdzielacza i ekstrahuje trzykrotnie eterem (50 ml + 30 ml + 30 ml). Połączone wyciągi eterowe przenosi się ponownie do rozdzielacza, wytrząsa dwukrotnie 25 ml porcjami 10% roztworu NaOH i przemywa wodą do odczynu obojętnego (6). Po dokładnym oddzieleniu od warstwy wodnej ekstrakt eterowy suszy się bezw. chlorkiem wapniowym. Odsącza się roztwór od środka suszącego (należy go również przemyć małą ilością eteru) i oddestylowuje rozpuszczalnik z łaźni elektrycznej (ryc. 39). Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję główną w temp. 169 do 171°/15 mm Hg (7). Benzofenon krzepnie w odbieralniku na prawie bezbarwną, krystaliczną masę o temp. topn. 48° (8).

Otrzymuje się 27,3 g (60% wyd. teor.).

Piśmiennictwo. *Gattermann-Wieland:* Die Praxis des organischen Chemikers, Berlin 1962, str. 296.

Metoda 2



Odczynniki

Benzen bezw. nie zawierający tiofenu	15,6 g
Czterochlorek węgla bezw.	70 g
Chlorek glinowy bezw.	13,4 g
Benzen	15 ml
Siarczan magnezowy (lub sodowy) bezwodny	

Aparatura

Kolba trójszyjna	250 ml
Chłodnica zwrotna	
Wkraplacz	50 ml
Mieszadło mechaniczne	
Rurka z $CaCl_2$	
Urządzenie do pochłaniania chlorowodoru	
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Rozdzielacz	
Zestaw do destylacji pod zmn. ciśn. (kolba Claisena 50 ml)	

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszcza się 13,4 g sproszkowanego bezwodnego chlorku glinowego (2) i 45 g bezwodnego czterochlorku węgla (9). Wylot chłodnicy łączy się z urządzeniem do pochłaniania chlorowodoru (ryc. 17) za pośrednictwem rurki z bezw. chlorkiem wapniowym. Kolbę oziębia się wodą z lodem do temp. 12°. Po uruchomieniu mieszadła wlewa się 2 g (część ogólnej ilości 15,6 g — 0,2 mola) bezwodnego

benzenu nie zawierającego tiofenu (1). Objawem rozpoczęcia reakcji jest wzrost temperatury mieszaniny i wydzielanie się chlorowodoru.

Kolbę należy intensywnie chłodzić mieszaniną lodu i soli (10).

Po obniżeniu się temperatury należy wkraplać pozostałą ilość benzenu (13,6 g) rozpuszczonego w CCl_4 (25 g) z taką szybkością, aby nie przerywając zapoczątkowanej reakcji, temperatura mieszaniny utrzymywała się w granicach 5—10° (11). Przy stosowaniu odpowiedniego chłodzenia wkraplanie trwa ok. 0,5 godz. Po dodaniu całej ilości benzenu miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin, utrzymując temp. ok. 10°, a następnie, po wyłączeniu mieszadła, pozostawia przez noc.

Zawartość kolby oziębia się do temp. 5°, uruchamia mieszadło i wkrapla 10 ml wody z taką szybkością, aby utrzymać lekkie wrzenie czterochlorku węgla.

Nadmiar CCl_4 oddestylowuje się z łaźni wodnej a pozostałość destyluje z parą wodną (ryc. 84) w ciągu 20—30 minut w celu całkowitej hydrolizy dwuchlorodwufenylometanu (12).

Warstwę benzofenonu (13) oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje 15 ml benzenu. Wyciąg benzenowy dodaje się do surowego benzofenonu i suszy bezw. siarczanem magnezowym lub sodowym, po czym oddestylowuje benzen (zestaw ryc. 39) a surowy produkt poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (zestaw, ryc. 64) stosując nasadkę z krótkim deflegmatorem Vigreux. Benzofenon destyluje w postaci lekko żółtej, krzepnącej w odbieralniku cieczy w temperaturze 169—171°/15 mm Hg (14).

Otrzymuje się 15—16 g (85—90% wyd. teor. w stosunku do benzenu) produktu o temp. topn. 47—48°.

Piśmiennictwo. Preparatyka organiczna, Praca zbiorowa, Warszawa 1964, PWT, str. 372.

Uwagi

1. Suszenie benzenu — por. uwaga 1, str. 171.

2. Chlorek glinowy należy (w razie potrzeby) proszkować pod wyciągiem szybko, małymi porcjami w dość dużym, ogrzanym moździerzu i natychmiast wsypywać do słoika ze szczelnym zamknięciem. Potrzebną ilość $AlCl_3$ odważa się w suchym, zakorkowanym naczyniu.

3. Nadmiar benzenu można oddestylować bezpośrednio z kolby, por. ryc. 38.

4. Powstaje różowomleczna zawiesina z kuleczkami czerwonej, oleistej cieczy. Po energicznym mieszaniu warstwa oleista wydziela się na powierzchni.

5. Destylację przerywa się, gdy destylat jest całkowicie klarowny.

6. Mało dokładne przemycie wodą może powodować silne pienienie przy destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

7. Ponieważ destylat ma skłonność do krzepnięcia w chłodnych częściach aparatury, należy zastosować wskazówki podane na str. 76.

8. Benzofenon występuje w trzech odmianach o temp. topn.: 27°, 46° (nietrwałe) i 48° (trwała).

9. W celu otrzymania bezwodnego czterochlorku węgla należy produkt handlowy przedestylować i odrzucić pierwsze 10% destylatu.

10. Poniżej temp. 10° reakcja nie rozpoczyna się.

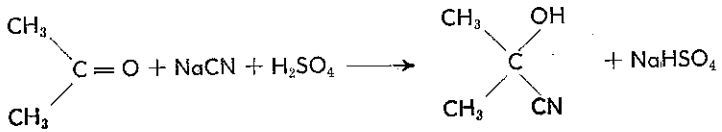
11. Chłodzenie powinno być intensywne, aby roztwór benzenu w CCl_4 został wkroplony dość szybko w temp. 5—10°. Poniżej temp. 5° reakcja przebiega zbyt wolno, a powyżej temp. 10° tworzą się produkty smoliste i obniża się wydajność reakcji.

12. Ponieważ utworzony benzofenon częściowo destyluje z parą wodną, należy kontrolować destylat (wytrącanie się krystalicznego produktu, charakterystyczny zapach) na obecność benzofenonu i ewentualnie wyekstrahować destylat jeszcze dodatkową porcją benzenu.

13. Niekiedy benzofenon wytrąca się w postaci stałej — można go wtedy odsączyć na lejku sitowym, przemyć niewielką ilością zimnej wody i przesącz poddać ekstrakcji benzenem. Wyciągi benzenowe z przesączu należy połączyć z odsączonym benzofenonem i ewentualnym wyciągiem z destylatu.

14. Powtórna destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem pozwala uzyskać produkt bezbarwny.

4.1.5. ACETONOCYJANOHYDRYNA



Odczynniki		Aparatura	
Aceton	18 g	Kolba trójszyjna	150 ml
Cyjanek sodowy	12,5 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas siarkowy 40%	52 g	z uszczelnieniem rtęciowym	
Eter	30 ml	Rozdzielacz	
Siarczan sodowy bezw.		Wkraplacz	50 ml
		Chłodnica zwrotna	
		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (Kolba Caisena 50 ml — ryc. 64)	

W kolbie trójszyjnej poj. 150 ml (1), zaopatrzonej w silne mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym (2), wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się 12,5 g (0,25 mola) cyjanku sodowego (lub równoważną ilość KCN) w 30 ml wody i dodaje 18 g acetonu.

Po włączeniu mieszadła, chłodzi się kolbę z zewnątrz lodem i wkrapla w ciągu 1 godz. 52 g 40% kwasu siarkowego, utrzymując temperaturę 10 do 20°. Następnie miesza się jeszcze 15 minut i pozostawia do odstania osadu wodorosiarczanu sodowego. Płyn znad osadu przenosi się do rozdzielacza, oddziela dolną warstwę wodną, którą ekstrahuje się trzykrotnie po 10 ml eteru.

Wyciągi eterowe łączy się z poprzednio oddzielonym od wody olejem, suszy kilka godzin siarczanem sodowym, sączy, przemywa osad małą ilością eteru i oddestylowuje eter i aceton z łaźni elektrycznej stosując zestaw podany na ryc. 39 (3). Pozostałość destyluje się pod zmn. ciśn., zbierając frakcję w temp. 78—82°/15 mm Hg (4).

Otrzymuje się 16—16,5 g produktu, co stanowi 74—76% wyd. teor.

Uwagi

1. Syntezę prowadzi się pod wyciągiem, zachowując przez cały czas ostrożność.

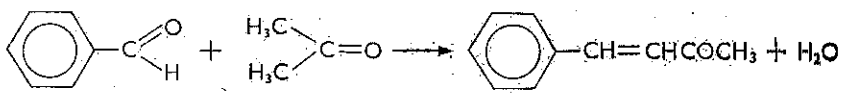
2. Pod koniec reakcji lepkość mieszaniny wzrasta, dlatego bezpieczniej jest stosować mieszadło metalowe.

3. Aby uniknąć rozkładu substancji, ekstrakcję, oddestylowywanie eteru i acetonu należy rozpocząć jak najszybciej. Również destylację pod zmn. ciśn. należy wykonywać możliwie szybko.

4. Otrzymany produkt jest wystarczająco czysty i może być bezpośrednio użyty do syntezy np. 5,5-dwumetylohydantoiny.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. II, New York 1947, str. 7

4.1.6. BENZYLIDENOACETON



Odczynniki		Aparatura	
Aceton	16 g	Kolba trójszyjna	150 ml
Aldehyd benzoesowy	10,5 g	Mieszadło mechaniczne	
Wodorotlenek sodowy roztwór 10%	5 ml	Rozdzielacz	
Benzen	20 ml	Wkraplacz	10 ml
Kwas solny 10%		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników	
Siarczan sodowy bezw.		Zestaw do destylacji pod zmn. ciśn. (kolba Claisena 25 ml; por. ryc. 64)	

W kolbie trójszyjnej poj. 150 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszcza się 16 g acetonu (1,2), 10,5 g (0,1 mola) aldehydu benzoesowego (3) oraz 20 g wody.

Mieszając i chłodząc w wodzie, wkrapla się wolno (około 25 minut) 5 ml 10% roztworu wodorotlenku sodowego (4). Następnie zawartość kolby

miesza się (5) w temp. pokojowej przez 2 godz., po czym zakwasza 10% kwasem solnym (6).

Mieszaninę reagującą, składającą się z dwóch warstw, przenosi się do rozdzielacza, oddziela dolną warstwę wodną, którą ekstrahuje się dwukrotnie po 10 ml benzenu. Wyciągi benzenowe łączy się z oddzieloną pierwotnie żółtą, oleistą warstwą i całość wykłóca z 20 ml wody.

Warstwę wodną oddziela się, a roztwór benzenowy suszy kilka godzin siarczanem sodowym, sączy, przemywa osad niewielką ilością benzenu i oddestylowuje benzen z łaźni elektrycznej (zestaw, ryc. 39). Pozostałość poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (7), zbierając frakcję główną o temp. wrz. 148—150°/25 mm Hg lub 137—142°/16 mm Hg.

Produkt krzepnie w odbieralniku na bezbarwną masę krystaliczną o temp. topn. 42° i zapachu przypominającym kumarynę.

Otrzymuje się 9—11 g produktu, co stanowi 64—78% wyd. teor.

Uwagi

1. Benzylidenoaceton jest środkiem drażniącym, należy więc unikać zetknięcia produktu ze skórą.

2. Nadmiar acetonu w reakcji pozwala zmniejszyć powstawanie dwubenzylidenoacetonu, który tworzy się jako produkt uboczny.

3. Aldehyd benzoesowy powinien być świeżo destylowany. Zbiera się frakcję o temp. wrz. 178—180°.

4. Zbyt szybkie dodawanie wodorotlenku sodowego i niewystarczające chłodzenie powoduje ciemnienie mieszaniny i znaczne obniżenie wydajności. Szybkość dodawania wodorotlenku sodowego kontroluje się obserwując temperaturę mieszaniny, która nie powinna przekraczać 25 do 30°.

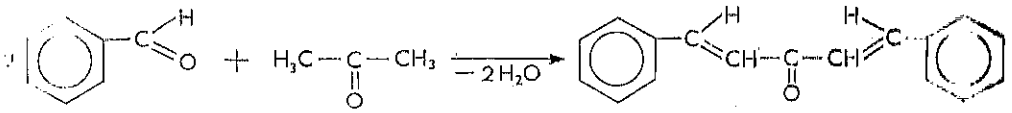
5. Zamiast mieszania można zastosować wytrząsanie mechaniczne.

6. Zakwaszenie kontroluje się papierkiem lakmusowym.

7. Przy destylacji trzeba zwrócić szczególną uwagę na dokładne oddzielenie barwnego przedgonu od jasnożółtej frakcji głównej i pogonu, w którym zbiera się dwubenzylidenoaceton. Ponieważ destylat wykazuje skłonność do krzepnięcia w chłodnych częściach aparatury, należy zastosować wskazówki podane na str. 76. Ślady zanieczyszczeń powodują ciemnienie benzylidenoacetonu na powietrzu. Czysty produkt przechowywany w szczelnych naczyniach, nawet po wielu miesiącach nie zmienia zabarwienia.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 77.

4.1.7. DWUBENZYLIDENOACETON



Odczynniki			Aparatura	
Aldehyd benzoesowy	10,6	g	Kolba trójszyjna	250 ml
Aceton cz.d.a.	3	g	Mieszadło mechaniczne	
Wodorotlenek sodowy	10	g	Wkraplacz	15 ml
Alkohol etylowy	80	ml	Lejek sitowy	
Octan etylu			Kolba ssawkowa	

Do kolby trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, wprowadza się dobrze ochłodzony roztwór 10 g wodorotlenku sodowego w 100 ml wody i 80 ml alkoholu etylowego (1). Następnie, energicznie mieszając, wkrapla się ok. 7 ml roztworu 10,6 g (10 ml; 0,1 mola) czystego aldehydu benzoesowego (2) i 3 g (3,8 ml) acetonu (3), utrzymując temperaturę w granicach 20—25° (4).

Po upływie 15 min. wkrapla się pozostałą ilość aldehydu z acetonem, miesza jeszcze 0,5 godz., odsącza wydzielony osad na lejku sitowym, przemywa dokładnie wodą (5), odciska i suszy na powietrzu. Otrzymuje się 9,2—10,4 g (80—90% wyd. teor.) surowego dwubenzylidenoacetonu o temp. topn. 105—107°.

W celu oczyszczenia należy przeprowadzić krystalizację z octanu etylu (używając 2,5 ml/1 g) lub z etanolu. Otrzymuje się wtedy produkt o temp. topn. 112—113° (6).

Uwagi

1. Alkohol etylowy służy do rozpuszczenia aldehydu benzoesowego i powstającego w pierwszym etapie benzylidenoacetonu do czasu przereagowania z drugą cząsteczką aldehydu.

2. Aldehyd benzoesowy powinien być świeżo destylowany, temp. wrz. 178°.

3. Zamiast acetonu cz.d.a. można użyć acetonu czystego, świeżo destylowanego; temp. wrz. 56°.

4. W razie potrzeby należy chłodzić kolbę z zewnątrz zimną wodą.

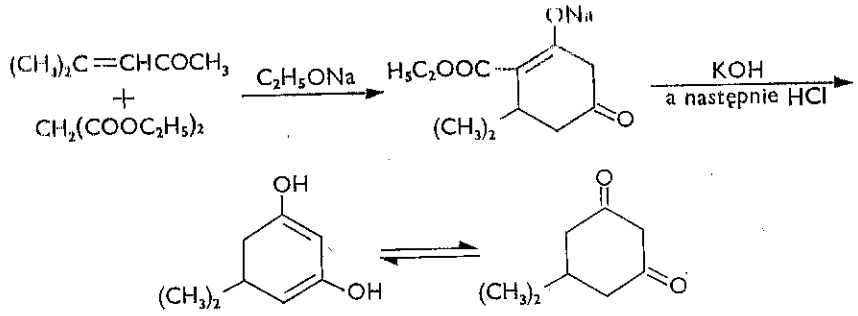
5. Należy usunąć całkowicie wodorotlenek sodowy (papierek lakmusowy).

6. Straty przy krystalizacji wynoszą ok. 20%.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.). Warszawa 1964, WNT, str. 730.

4.1.8. 5,5-DWUMETYLO-1,3-CYKLOHEKSANDION (ODCZ.)

(Dimedon)



Odczynniki		Aparatura	
Tlenek mezytylu	12 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Sód metaliczny	2,8 g	Mieszadło mechaniczne	
Alkohol bezw.	48 ml	z uszczelnieniem rtęciowym	
Malonian etylu	20,4 g	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek potasowy	15 g	Rurka z $CaCl_2$	
Kwas solny 10%		Wkraplacz	50 ml
Węgiel aktywny		2 kolby stożkowe szerokoszyjne	250 ml
		Lejek do sączenia na gorąco	
		Chłodnica Liebiga	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z $CaCl_2$ umieszcza się 48 ml bezwodnego alkoholu, a następnie dodaje małymi porcjami przez boczny otwór kolby, mieszając jednocześnie mechanicznie, 2,8 g metalicznego sodu, w postaci cienkich płatków, po czym otwór zamyka się szczelnie korkiem. Po rozpuszczeniu sodu w bocznym otworze umieszcza się wkraplacz, przez który dodaje się 20,4 g malonianu etylu i 12 g (0,12 mola) tlenku mezytylu (1). Masę reagującą ogrzewa się w temp. łagodnego wrzenia przez 2 godz., w dalszym ciągu mechanicznie mieszając. Następnie do kolby wlewa się roztwór 15 g wodorotlenku potasowego w 69 ml wody i dalej ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godz.

Jeszcze ciepłą zawartość kolby zakwasza się rozcieńczonym kwasem solnym w ilości 40—50 ml (papierek lakmusowy), łączy kolbę z chłodnicą Liebiga i oddestylowuje z łaźni wodnej alkohol (50—60 ml). Pozostałość przenosi się do szerokoszyjnej kolby stożkowej (poj. 250 ml), dodaje węgla aktywnego (2), ogrzewa i sączy na gorąco. Przesącz ponownie odbarwia się na gorąco węglem aktywnym. Otrzymany żółty roztwór zobojętnia się rozcieńczonym kwasem solnym (lakmus) i jeszcze raz odbarwia na gorąco węglem aktywnym. Gorący obojętny lub alkaliczny przesącz

zakwasza się rozcieńczonym kwasem solnym wobec metyloranżu, ogrzewa kilka minut w temperaturze wrzenia i pozostawia do ochłodzenia celem wykrystalizowania dimedonu. Wydzieloną substancję odsącza się, przemywa lodowatą wodą i suszy na powietrzu. Otrzymuje się 10—12 g (60—70% wyd. teor.) jasnożółtego, krystalicznego produktu o temp. topn. 147—149°.

Uwagi

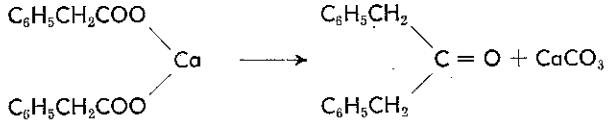
1. Tlenek mezytylu powinien być świeżo destylowany i zbierany w granicach temp. 126—131°. Również wskazane jest użycie świeżo destylowanego malonianu etylu, temp. wrz. 199°.

2. Kwas solny i węgiel aktywny należy dodawać bardzo powoli, gdyż wydziela się gwałtownie dwutlenek węgla i roztwór może się z kolby wypienić.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. II, New York 1947, str. 200.

4.1.9. DWUBENZYLOKETON

(Dwufenyloaceton)



Odczynniki		Aparatura	
Kwas fenylooctowy	13,6 g	Parownica porcelanowa	200 ml
Węglan wapniowy	7,5 g	Kolba destylacyjna	250 ml
Chlorek wapniowy bezw.		Lejek Babo	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 25 ml — ryc. 64)	

W parownicy porcelanowej umieszczonej na wrzącej łaźni wodnej rozpuszcza się 13,6 g (0,1 mola) kwasu fenylooctowego w 100 ml gorącej wody (1), a następnie dodaje stopniowo, mieszając, 7,5 g węglanu wapniowego (2) i uzyskany roztwór odparowuje do sucha. Otrzymuje się około 17 g bezbarwnej, krystalicznej soli wapniowej, którą dokładnie rozdrabnia się i suszy w temp. 80—90° do stałej wagi.

Wysuszoną sól przenosi się do kolby destylacyjnej poj. 250 ml i poddaje termicznemu rozkładowi pod zmniejszonym ciśnieniem (15—20 mm Hg). Zawartość kolby ogrzewa się energicznie na lejku Babo, substancja topi się z rozkładem, a następnie stopniowo zestala. Do odbieralnika przechodzi dwubenzyloketon, w postaci jasnobrunatnej mętnej cieczy.

Otrzymuje się około 9 g produktu, który suszy się chlorkiem wapniowym, a następnie oczyszcza przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 181—182°/13 mm Hg. Jest to

bezbarwna ciecz o charakterystycznym zapachu, szybko zestalająca się w temp. pokojowej.

Otrzymuje się około 7 g (66,6% wyd. teor.) krystalicznego dwubenzylokolonu o temp. topn. 34—36°.

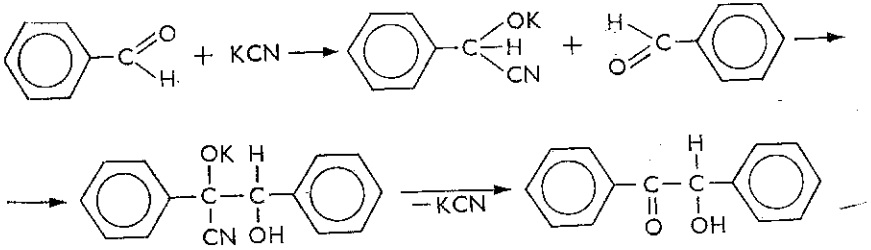
Uwagi

1. Część kwasu fenylooctowego nie rozpuszcza się w podanej ilości wody i wydziela w postaci oleju na dnie parownicy.

2. Po dodaniu węglanu wapniowego pH roztworu powinno się wahać w granicach 6,5—7.

Piśmiennictwo. *Joung S.*: J. Chem. Soc. 59, 621 (1891).

4.1.10. BENZOINA



Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd benzoesowy	10,6 g	Kolba kulista	100 ml
Cyjanek potasowy	2 g	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy	75 ml	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

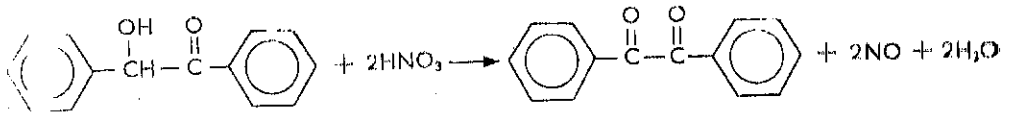
W kolbie kulistej poj. 100 ml rozpuszcza się 10,6 g (0,1 mola) świeżo dostylowanego aldehydu benzoesowego w 25 ml etanolu i dodaje roztwór 2 g cyjanku potasowego w 5 ml wody. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i ogrzewa w temperaturze wrzenia na łaźni wodnej przez 1 godz., a następnie pozostawia na 24 godz. w temperaturze pokojowej.

Wydzielony surowy produkt w ilości około 8 g odsącza się na lejku sitowym i krystalizuje z alkoholu etylowego.

Otrzymuje się 7 g (66% wyd. teor.) jasnożółtej krystalicznej (grube łuski) benzoiny o temp. topn. 133—134°.

Piśmiennictwo. Preparatyka organiczna, Praca zbiorowa, Warszawa 1954, PWT, str. 898.

4.1.11. DWUBENZOIL



Odczynniki		Aparatura	
Benzoina	3 g	Kolba kulista	25 ml
Kwas azotowy stęż.		Zlewka	100 ml
(c. wł. 1,4)	15 ml	Mały lejek sitowy	
Alkohol etylowy	8—10 ml	Probówka ssawkowa	

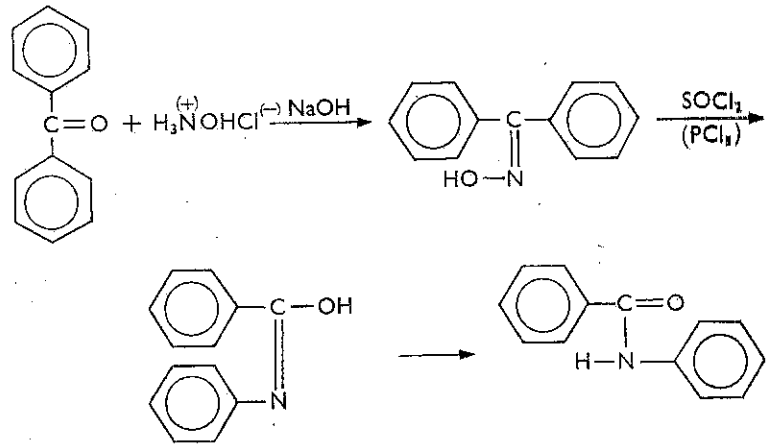
Do kolby kulistej poj. 25 ml wprowadza się 3 g benzoiny i 15 ml stęż. kwasu azotowego. Kolbę umieszcza się na wrzącej łaźni wodnej (pod wyciągiem) i ogrzewa do zaprzestania wydzielania tlenków azotu (ok. 1,5 godz.).

Następnie zawartość kolby wylewa się do 45—50 ml zimnej wody i miesza dopóki nie nastąpi całkowite zestalenie oleju. Wydzielony żółty osad odsącza się, przemywa starannie wodą do całkowitego usunięcia kwasu azotowego i suszy.

W celu oczyszczenia surowy produkt krystalizuje się z alkoholu etylowego (ok. 2,5 ml/1 g). Otrzymuje się 2,5—2,7 g (80—90% wyd. teor.) dwubenzoilu o temp. topn. 94—96°.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 728.

4.1.12. BENZANILID
(Oksym benzofenonu i przegrupowanie Beckmanna)



Odczynniki		Aparatura	
Benzofenon	2,5 g	2 kolby kuliste	50, 100 ml
Chlorowodorek hydroksyloaminy	1,5 g	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy		Zlewka	100 ml
		Lejek sitowy	

Wodorotlenek sodowy	2,8 g	Kolba stożkowa
Kwas solny stęż.	7,5 ml	Chłodnica Liebiga
Alkohol metylowy	10 ml	
Eter bezw.	25 ml	
Chlorek tionylu	4 ml	
(lub pięciochlorek fosforu 4 g)		

I. Oksym benzofenonu

W kolbie kulistej poj. 50 ml umieszcza się 2,5 g (0,013 mola) benzofenonu, 1,5 g chlorowodorku hydroksyloaminy, 5 ml etanolu, 1 ml wody i wprowadza porcjami 2,8 g wodorotlenku sodowego wstrząsając przy tym kolbą (1).

Następnie kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną, mieszaninę ogrzewa w temp. wrzenia przez 5 min., po czym chłodzi i wylewa do zlewki zawierającej roztwór 7,5 ml stęż. kwasu solnego w 50 ml wody.

Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą, dokładnie odciska i po wysuszeniu krystalizuje z 10 ml metanolu.

Otrzymuje się 2,5 g oksymu benzofenonu o temp. topn. 142—143° (2).

II. Przegrupowanie Beckmanna

W kolbie kulistej poj. 100 ml rozpuszcza się 2,5 g oksymu benzofenonu w 20 ml bezw. eteru i dodaje 4 ml destylowanego chlorku tionylu. Kolbę łączy się z chłodnicą Liebiga (ryc. 38), oddestylowuje eter i inne lotne składniki z łaźni elektrycznej. Następnie dodaje się 30 ml wody i ogrzewa kilka minut w temp. wrzenia, rozcierając wydzielone grudki osadu.

Po ukończeniu ogrzewania płyn dekantuje się a osad, stanowiący surowy produkt, krystalizuje z etanolu.

Otrzymuje się 1,5—1,6 g (55—60% wyd. teor.) benzanilidu o temp. topn. 162—163°.

Uwagi

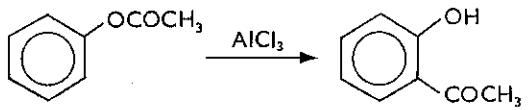
1. Jeżeli reakcja przebiega zbyt energicznie, kolbę chłodzi się bieżącą wodą.

2. Oksym ulega stopniowemu rozkładowi pod wpływem tlenu i śladów wilgoci, należy przechowywać go w eksykatorze próżniowym.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Elementary Practical Organic Chemistry, London 1958, str. 300.

4.1.13. o-HYDROKSYACETOFENON

(Przegrupowanie Friesa)



Odczynniki		Aparatura	
Octan fenylu	190 g	Kolba trójszyjna	1,5—2 l
Chlorek glinowy bezw.	190 g	Chłodnica zwrotna	
Dwusiarczek węgla bezw.	200 ml	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Chlorek wapniowy bezw.		Wkraplacz	200—250 ml
		Urządzenie do odprowadzania gazów	
		Chłodnica Liebiga	
		Łaźnia olejowa	
		Rozdzielacz	1 l
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 1 l — ryc. 64)	

W kolbie trójszyjnej poj. 1,5 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z bezw. chlorkiem wapniowym (1) i wkraplacz, umieszcza się 190 g bezwodnego, sproszkowanego chlorku glinowego i 200 ml bezwodnego dwusiarczku węgla (2).

Następnie, mechanicznie mieszając, wkrapla się w ciągu ok. 2 godz. 190 g (1,4 mola) octanu fenylu (3) i ogrzewa przez dalsze 0,5 godz. na łaźni elektrycznej. Z kolei chłodnicę zwrotną wymienia się na chłodnicę Liebiga i z łaźni elektrycznej oddestylowuje rozpuszczalnik, po czym łaźnię elektryczną wymienia się na olejową, usuwa wkraplacz i chłodnicę, a zawartość ogrzewa ostrożnie w ciągu ok. 3 godz. do temp. 160—180° (4).

Utworzone w wyniku reakcji połączenie kompleksowe z chlorkiem glinowym rozkłada się dodając 150 ml rozcieńczonego (1 : 1) kwasu solnego, a następnie 150 ml wody. Rozkładowi kompleksu towarzyszy silna reakcja egzotermiczna (5). Po ostygnięciu zawartość kolby przenosi się do rozdzielacza, oddziela górną, oleistą warstwę od dolnej wodnej, a wodną ekstrahuje trzykrotnie benzenem (łącznie 200 ml benzenu). Połączone wyciągi benzenowe łączy się z uprzednio oddzieloną warstwą oleistą i suszy bezw. chlorkiem wapniowym. Po odsączeniu od środka suszącego benzen oddestylowuje się z łaźni elektrycznej (por. zestaw ryc. 39), a pozostałość poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 100—110°/15 mm Hg. Surowy produkt destyluje się powtórnie, zbierając frakcję o temp. wrz. 102—106°/15 mm Hg.

Otrzymuje się przeciętnie 60 g (31,5% wyd. teor.) jasnożółtego płynu.

Uwagi

1. Aparaturę należy umieścić pod wyciągiem. Chłodnica zwrotna powinna być połączona poprzez rurkę z $CaCl_2$ z urządzeniem do odprowadzania gazów (ryc. 17).

2. Bezwodny dwusiarczek węgla otrzymuje się po suszeniu nad bezw. $CaCl_2$ i destylacji w temp. wrz. 45—46° z łaźni elektrycznej.

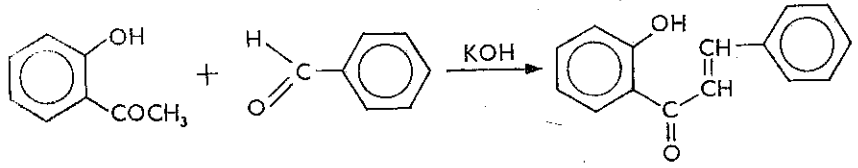
3. Octan fenylu powinien być świeżo destylowany, temp. wrz. 196 do 197°.

4. Zawartość kolby stopniowo gęstnieje, uniemożliwiając mieszanie mechaniczne. Ogrzewanie prowadzi się nadal, mieszając od czasu do czasu tworzącą się na powierzchni twardniejącą masę za pomocą odpowiedniej łopatki. Mieszania nie wolno zaniedbać, ponieważ może nastąpić wypłonienie mieszaniny reagującej.

5. Rozkład połączenia kompleksowego najlepiej przeprowadzać następnego dnia; podczas rozkładu należy zachować dużą ostrożność.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: A Text Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 647.

4.1.14. 2-HYDROKSYCHALKON



Odczynniki		Aparatura	
o-Hydroksyacetofenon	10 g	2 kolby stożkowe	500, 250 ml
Aldehyd benzoesowy	8 g	Lejek sitowy	
Alkohol etylowy	200 ml	Kolba ssawkowa	
Wodorotlenek potasowy	10 g	Lejek do sączenia na gorąco	
Kwas solny 10%	100 g		
Alkohol metylowy			

W kolbie stożkowej poj. 500 ml rozpuszcza się 10 g (0,074 mola) o-hydroksyacetofenonu i 8 g aldehydu benzoesowego (1) w 200 ml etanolu. Do lekko ogrzanego roztworu dodaje się 20 g 50% roztworu KOH (2) i pozostawia mieszaninę reagującą w temperaturze pokojowej na 24 godz. Następnie zakwasza się 10% kwasem solnym, odsącza wydzielony żółty osad, przemywa wodą i suszy. Surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z metanolu.

Otrzymuje się ok. 9 g (55% wyd. teor.) 2-hydroksychalkonu w postaci żółtych lub pomarańczowych igieł o temp. topn. 87—89°.

Uwagi

1. Aldehyd benzoesowy (temp. wrz. 178—182°) powinien być świeżo destylowany.

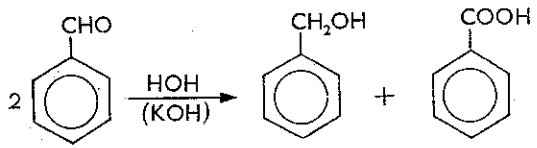
2. Barwa roztworu zmienia się stopniowo aż do czerwonej i jednocześnie wydziela się pomarańczowy osad.

Piśmiennictwo. *Kostanecki St.*: Ber 32, 318 (1899).

4.2. ALKOHOLE

4.2.1. ALKOHOL BENZYLOWY I KWAS BENZOESOWY

(Reakcja Cannizzaro)



Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd benzoesowy	12,7 g	Cylinder z doszlifowanym korkiem	75 ml
Wodorotlenek potasowy	11,5 g	Rozdzielacz	150 ml
Wodorosiarczyn sodowy, roztwór 40%	6 ml	Kolba stożkowa	75 ml
Węglan sodowy, roztwór 10%	6 ml	Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (ryc. 39)	
Eter	60 ml	Zestaw do destylacji pod normalnym ciśnieniem (kolba destylacyjna 10 ml)	
Kwas solny stęż.			
Siarczan sodowy bezw.			

W cylindrze z doszlifowanym korkiem poj. 75 ml (1) umieszcza się 12,7 g (0,12 mola) świeżo destylowanego aldehydu benzoesowego i oziębiony roztwór 11,5 g wodorotlenku sodowego w 7,5 g wody. Otrzymaną mieszaninę wstrząsa się do utworzenia trwałej zawiesiny, po czym pozostawia w zamkniętym naczyniu przez 12—15 godz.

Do wydzielonej krystalicznej papki dolewa się około 30 ml wody (2), przenosi utworzony roztwór do rozdzielacza i ekstrahuje trzykrotnie po 20 ml eteru. Oddziela się warstwę wodną (3), a wyciągi eterowe, zawierające alkohol benzylowy, łączy i zagęszcza na łaźni elektrycznej do objętości około 25 ml (4). Zagęszczony ekstrakt wytrząsa się dwukrotnie z 3 ml 40% roztworu wodorosiarczynu sodowego, następnie z 6 ml 10% roztworu węglanu sodowego i przemywa wodą do reakcji obojętnej. Oddziela się warstwę eterową, suszy siarczanem sodowym, sączy od środka suszącego i oddestylowuje eter z łaźni elektrycznej (4). Pozostałość poddaje się destylacji (zestaw ryc. 35) zbierając frakcję wrzącą w temp. 204—206°.

Otrzymuje się około 5 g (78% wyd. teor.) alkoholu benzylowego o słabo aromatycznym zapachu.

Oddzielony uprzednio wodny roztwór benzoesanu potasowego (3) oziębia się i zakwasza kwasem solnym (5). Wytrącony osad odsącza się i bezpośrednio potem krystalizuje z wody.

Otrzymuje się około 6,5 g (87% wyd. teor.) kwasu benzoesowego w postaci bezbarwnych blaszek o temp. topn. 120—121°.

U w a g i

1. Można użyć butelkę grubościenną.

2. Jeżeli po dodaniu wody osad nie rozpuści się całkowicie, należy go odsączyć, przemyć eterem, rozpuścić w możliwie najmniejszej ilości wody i połączyć z podstawowym roztworem wodnym. Eter z przemycia osadu należy połączyć z zasadniczym wyciągiem eterowym.

Dodanie większej ilości wody jest niewskazane, utrudnia bowiem całkowite wydobycie alkoholu benzylowego, który jest rozpuszczalny w wodzie.

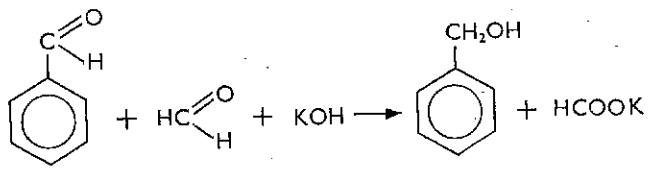
3. Płyn wodny zawierający benzoesan potasowy przechowuje się, celem wydobycia kwasu benzoesowego.

4. Do zagęszczania służy zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników podany na ryc. 39.

5. Zużywa się około 35 ml stęż. kwasu solnego rozcieńczonego równą objętością wody.

Piśmiennictwo. *Gattermann L., Wieland H.:* Preparatyka chemiczna organiczna (tłum. pol.), Kraków 1949, KTW, str. 222.

4.2.2. ALKOHOL BENZYLOWY



Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd benzoesowy	21,2 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Formalina	20 ml	Mieszadło mechaniczne	
Metanol cz.	50 ml	z uszczelnieniem rtęciowym	
Wodorotlenek potasowy	29 g	Wkraplacz	50 ml
Eter	60 ml	Chłodnica zwrotna	
Siarczan magnezowy bezw. lub siarczan sodowy bezw.		Chłodnica Liebiga	
		Rozdzielacz	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 30 ml — ryc. 64)	

Kolbę trójszyjną poj. 250 ml zaopatruje się w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną połączoną z wkraplaczem (1) oraz termometr sięgający prawie dna kolby. W kolbie umieszcza się 29 g wodorotlenku potasowego, 50 ml metanolu (2) i miesza przez kilka minut do całkowitego rozpuszczenia wodorotlenku. Następnie zawartość kolby oziębia się wodą do temp. 60° i wkrapla mieszaninę 20 ml formaliny i 21,2 (0,2 mola) aldehydu benzoesowego (3) z taką szybkością, aby temperatura wewnątrz kolby utrzymywała się w granicach 60–70°. Po ukończeniu wkraplania zawartość kolby miesza się przez 3 godz., utrzymując w dalszym ciągu temperaturę w granicach 60—70°. Następnie chłodnicę zwrotną zamienia się na chłodnicę Liebiga i mieszając oddestylowuje metanol z łaźni wodnej.

Do gorącej pozostałości dodaje się 65 ml wody, oziębia, przenosi do rozdzielacza i oddziela warstwę górną. Dolną warstwę wodną ekstrahuje się 4-krotnie po 10 ml eteru, wyciągi eterowe łączy z oddzieloną poprzednio warstwą organiczną, przemywa 5-krotnie po 10 ml wody (4) i suszy siarczanem magnezowym lub sodowym.

Wysuszony ekstrakt sączy się do kolby Claisena, eter oddestylowuje z łaźni elektrycznej, a pozostałość oczyszcza przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (5) zbierając frakcję wrzącą w temp. 115—116°/30 mm Hg.

Otrzymuje się 12,5—15 g (58—70% wyd. teor.) bezbarwnego, aromatycznego produktu.

U w a g i

1. Wkraplacz powinien być połączony z chłodnicą za pomocą korka z bocznym wycięciem.

2. Do syntezy należy użyć metanolu czystego, wolnego od acetonu.

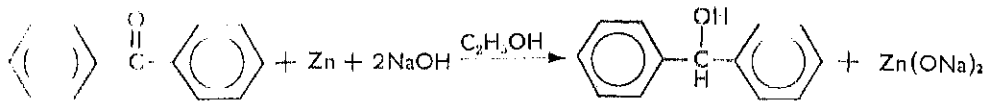
3. Aldehyd benzoesowy powinien być świeżo destylowany, temp. wrz. 178°.

4. Przemywanie wodą ma na celu usunięcie benzoesanu i mrówczanu potasowego.

5. Alkohol benzylowy można destylować również pod zwykłym ciśnieniem, temp. wrz. 205°.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 827.

4.2.3. BENZHYDROL



Odczynniki		Aparatura	
Benzofenon	3 g	Kolba trójszyjna	100 ml
Alkohol etylowy	34 ml	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy	3 g	Mieszadło mechaniczne	
Pył cynkowy	3 g	Lejek sitowy	
Kwas solny stęż.	6 ml	Kolba (probówka) ssawkowa	
		Zlewka	250 ml

W kolbie trójszyjnej poj. 100 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszcza się 3 g benzofenonu, 30 ml alkoholu etylowego, 3 g wodorotlenku sodowego i 3 g pyłu cynkowego. Zawartość kolby miesza się, reakcja przebiega egzotermicznie i temperatura wzrasta do ok. 70°. Gdy po ok. 3 godz. temperatura zacznie opadać utworzoną mieszaninę sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość przemywa na lejku dwukrotnie po 2 ml gorącego alkoholu (1).

Przesącz wylewa się do 120 ml wody z lodem zakwaszonej 6 ml stęż. kwasu solnego. Wydzielony bezbarwny, krystaliczny osad odsącza się i suszy na powietrzu.

Wydajność surowego benzhydrolu o temp. topn. 64—65° wynosi 2,5—2,9 g. W celu oczyszczenia rozpuszcza się go w 6 ml gorącego alkoholu, a następnie wymraża w mieszaninie lodu z solą. Wydzielone bezbarwne kryształy odsącza się i suszy.

Wydajność 1,8—2,2 g (59,4—72,6% wyd. teor.); temp. topn. 68—69° (2).

Uwagi

1. Podczas sączenia i przemywania nie należy dopuścić do wysuszenia pozostałego po reakcji pyłu cynkowego, gdyż mógłby się zapalić. Pył cynkowy powinien pozostawać lekko zwilżony alkoholem.

2. Z ługu pokrystalicznego można uzyskać niewielką jeszcze ilość benzhydrolu przez dodanie wody i powtórne oczyszczenie wydzielonego osadu.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna, (tłum. pol), Warszawa 1964, WNT, str. 827.

4.3. AMIDY. IMIDY

4.3.1. AMID KWASU OCTOWEGO
(Acetamid)

$$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas octowy lodowaty	600 g	Parownica	1000 ml
Węglan amonowy	440 g	Kolba kulista	1000 ml
		Deflegmator Vigreux	40—50 cm
		Chłodnica Liebiga (krótka)	
		Cylinder miarowy	500 ml
		Chłodnica powietrzna (krótka)	
		Przedłużacz z bocznym tubusem	
		Kolba stożkowa	300 ml
		Rurka z bezw. $CaCl_2$	

W parownicy poj. 1000 ml, umieszczonej na łaźni wodnej pod wyciągiem, ogrzewa się 300 g (5 moli) lodowatego kwasu octowego do temp. 40—50° i utrzymując tę temperaturę dodaje małymi porcjami, mieszając, ok. 440 g sproszkowanego węglanu amonowego (1). Węglan amonowy dodaje się tak długo, aż pobrana i rozpuszczona w wodzie próbka będzie dawała odczyn alkaliczny (papierek lakmusowy) — pod koniec dodawania węglanu mieszanina zaczyna się zestalać.

Do kolby kulistej poj. 1000 ml, zaopatrzonej w deflegmator Vigreux dł. 40—50 cm (2), mający u wylotu termometr, i połączony z krótką chłodnicą Liebiga, przenosi się otrzymany surowy octan amonowy i dodaje 300 g lodowatego kwasu octowego (ostrożnie! Może wystąpić powtórne pienienie z powodu wydzielającego się CO_2). Mieszaninę ogrzewa się na siatce azbestowej poddając powolnej destylacji frakcjonowanej. Destylat zbiera się do cylindra miarowego. Frakcje destylatu należy zbierać w następujących granicach temperatur i czasu (3):

0—4	godz.,	temp.	101—103°	obj. destylatu	180 ml
4—5	„	„	103—105°	„ „	250 ml
5—6	„	„	105—110°	„ „	300 ml
6—7	„	„	110—116°	„ „	350 ml
7—8	„	„	116—120°	„ „	390 ml

Po 8 godzinach destylacji i zebraniu 390 ml destylatu kolbę ogrzewa się silniej, aż do osiągnięcia temp. 180—190° — w tej temperaturze należy zebrać jeszcze ok. 50 ml destylatu. Następnie, po lekkim ochłodzeniu usuwa się deflegmator, pozostałość przenosi do kolby destylacyjnej poj. 500 ml i destyluje dalej używając krótkiej chłodnicy powietrznej (4) i przedłużacza połączonego z rurką z bezw. chlorkiem wapniowym (por. ryc. 36). Początkowo przechodzi jeszcze kilka ml przedgonu, a po ustaleniu się temperatury (ok. 215°) zbiera się główną frakcję amidu kwasu octowego w granicach temp. 215—225°. Destylujący amid krzepnie

w odbieralniku na bezbarwną, krystaliczną masę o charakterystycznym („myślim") zapachu.

Otrzymuje się 240—270 g (81—91% wyd. teor.) acetamidu, o temp. topn. ok. 70° (5).

Uwagi

1. Ze względu na silne pienienie powodowane wydzielającym się CO_2 należy ściśle przestrzegać zasady, aby następną część węglanu amonowego dodawać małymi porcjami i dopiero wtedy, gdy poprzednia już całkowicie przereaguje.

Przyśpieszenie dodawania węglanu można osiągnąć, wykonując tę czynność równocześnie w kilku parownicach.

2. W przypadku braku deflegmatora typu Vigreux można zastosować deflegmator kulkowy tej samej długości.

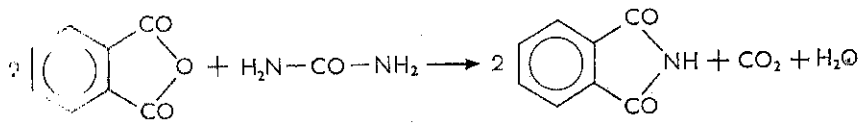
3. Granice czasu i temperatur podczas destylacji mogą ulec znacznym wahaniom, zależnie od ilości produktów wyjściowych.

4. Wskazane jest użycie krótkiej chłodnicy, ponieważ stosunkowo wysoka temperatura topnienia acetamidu powoduje skłonność do krystalizacji już w chłodnicy — należy ją wtedy lekko ogrzać miękkim płomieniem palnika.

5. Otrzymany produkt topi się w temperaturze znacznie niższej, niż podaje piśmiennictwo (84°), jest jednak dostatecznie czysty jako materiał wyjściowy do wielu syntez. Zupełnie czysty acetamid można otrzymać po krystalizacji surowego związku z 13-krotnej ilości benzenu. Temp. topn. wynosi wtedy 80—81°.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 101.

4.3.2. IMID KWASU FTALOWEGO



Odczynniki

Bezwodnik kwasu ftalowego	22,5 g
Mocznik	6 g

Aparatura

Kolba kulista	500 ml
Łaźnia olejowa	
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	

Do długoszyjnej kolby kulistej poj. 500 ml, umieszczonej w łaźni olejowej, wprowadza się 22,5 g (0,15 mola) bezwodnika kwasu ftalowego i 6 g mocznika. W szyjce kolby umieszcza się termometr na takiej wysokości, aby zbiornik z rtęcią był zanurzony w mieszaninie substratów (1). Zawartość kolby ogrzewa się do temp. 130—135°. Po stopieniu substratów rozpoczyna się egzotermiczna reakcja, w wyniku której temperatura wzrasta do 190—200°, a mieszanina reagująca zestala się (2). Pozostawia się do ostygnięcia, po czym dodaje ok. 15 ml zimnej wody, rozdrabnia, odsącza na lejku sitowym i przemywa dokładnie wodą (3). Produkt suszy się w temp. 100° do stałej wagi.

Otrzymuje się ok. 19 g (85% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego imidu kwasu ftalowego o temp. topn. 233°.

Uwagi

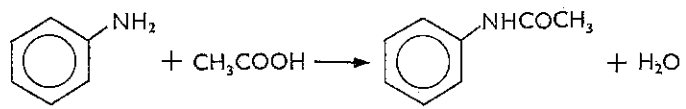
1. Termometr umieszcza się w szyjce kolby za pomocą korka z odpowiednim wycięciem, umożliwiającym swobodne ulatnianie się gazowych produktów reakcji, albo zawiesza luźno na druciku. Kulka z rtęcią nie powinna jednak dotykać dna kolby.

2. Reakcja trwa ok. 40 minut.

3. Przemywanie wodą ma na celu usunięcie nieprzereagowanego mocznika i innych, rozpuszczalnych w wodzie zanieczyszczeń.

Piśmiennictwo. *Wertheim E.:* Organic Chemistry Laboratory Guide, II edd., Philadelphia 1945, str. 455.

4.3.3. ANILID OCTOWY
(Acetyloanilina, Antyfebryna)



Odczynniki

Anilina	10 g
Kwas octowy lodowaty	15 g
Pył cynkowy	
Węgiel aktywny	

Aparatura

Zestaw do destylacji z chłodnicą powietrzną (ryc. 35)	
Kolba kulista	100 ml
Chłodnica zwrotna	
Kolba stożkowa	500 ml
Lejek do sączenia na gorąco	
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 100 ml umieszcza się 10 g (0,106 mola) świeżo destylowanej aniliny (1), 15 g lodowatego kwasu octowego i ogrzewa w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 6—7 godz. (2). Gorący produkt reakcji wlewa się do 250 ml wrzącej wody, dodaje 1—2 g węgla aktywnego, ogrzewa przez ok. 2 min. w temperaturze wrzenia i sączy na gorąco. Przesącz oziębia się w wodzie z lodem, odsącza wydzielony osad na lejku sitowym i suszy na powietrzu (3).

Otrzymuje się 10—12 g (69—83% wyd. teor.) anilidu octowego w postaci bezbarwnych, krystalicznych płytek o temp. topn. 113—114°.

Uwagi

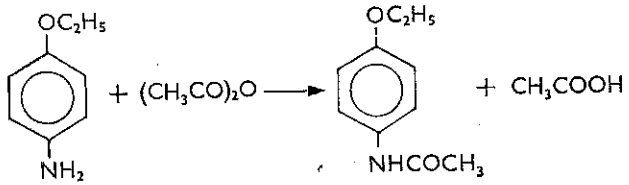
1. Techniczną, ciemno zabarwioną anilinę destyluje się z dodatkiem pyłu cynkowego, temp. wrz. 183°.

2. Reakcję uważa się za ukończoną, kiedy pobrana próbka krzepnie na krystaliczną masę.

3. Jeżeli otrzymany produkt nie jest bezbarwny, należy go dodatkowo oczyścić przez krystalizację z wody z niewielką ilością węgla aktywnego.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 57.

4.3.4. FENACETYNA



Odczynniki		Aparatura	
p-Fenetydyna	9,6 g	Kolba kulista	100 ml
Bezwodnik kwasu octowego	8,2 g	Chłodnica zwrotna	
Benzen bezw.	27 g	Rurka z $CaCl_2$	
		Łaźnia olejowa	
		Zlewka	100 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

Do kolby kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapniowym, wprowadza się 9,6 g (0,07 mola) świeżo destylowanej p-fenetydyny (1), 27 g bezwodnego benzenu (2) i 17 g świeżo destylowanego bezwodnika kwasu octowego (3). Zawartość kolby ogrzewa się w łaźni olejowej o temp. 80—85° utrzymując łagodne wrzenie mieszaniny. Następnie gorący jasnożółty roztwór przenosi się do zlewki, miesza i chłodzi w lodzie z solą. Wydzielony bezbarwny, krystaliczny osad fenacetyny odsącza się na lejku sitowym, przemywa dwukrotnie zimnym benzenem i suszy do stałej wagi w temp. 40—50°.

Otrzymuje się 11,9 g (96% wyd. teor.) bezbarwnego krystalicznego (płatki) osadu o temp. topn. 134—135°.

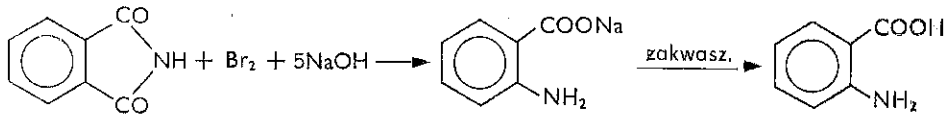
Uwagi

1. Temp. wrz. p-fenetydyny 124—125°/13 mm Hg.
2. Benzen powinien być wysuszony sodem metalicznym.
3. Bezwodnik octowy: temp. wrz. 139°.

Piśmiennictwo. *Schwyzer J.:* Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin 1931, str. 209.

4.4. AMINOKWASY I POCHODNE

4.4.1. KWAS ANTRANILOWY (ODCZ.)



Odczynniki		Aparatura	
Imid kwasu ftalowego		Kolba trójszyjna	500 ml
(ftalimid; str. 194)	19 g	Mieszadło mechaniczne	
Brom	6,6 ml	Wkraplacz	10 ml
Wodorotlenek sodowy	46 g	Lejek sitowy	
Octan sodowy bezw.	5 g	Kolba ssawkowa	
Wodorosiarczyn sodowy	5 g	2 kolby stożkowe	500 ml
Kwas solny stęż. (c.wł. 1,19)	40 ml		
Kwas octowy lodowaty	8 ml		

W kolbie trójszyjnej poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszcza się 28 g wodorotlenku sodowego w 120 ml wody. Roztwór wodorotlenku oziębia się do temp. —10° i mieszając wkrapla 6,6 ml bromu (1), a następnie dodaje małymi porcjami, w ciągu 1 godz., 19 g (0,13 mola) dobrze sproszkowanego ftalimidu, utrzymując w dalszym ciągu temperaturę w granicach —8 do —10°. Po dalszym 10-minutowym mieszaniu usuwa się mieszaninę oziębiającą, miesza jeszcze 0,5 godz., po czym, nie przerywając mieszania, dodaje małymi porcjami 18 g sproszkowanego wodorotlenku sodowego. Temperatura nie powinna przekroczyć +30° (2).

Po dodaniu całej ilości wodorotlenku miesza się jeszcze przez 10 minut, podgrzewa powoli (w ciągu 10—20 minut) do temp. 50°, dodaje 5 g wodorosiarczynu sodowego i miesza do rozpuszczenia (3). Do roztworu dodaje się 5 g octanu sodowego i ok. 40 ml stęż. kwasu solnego do reakcji lekko kwaśnej (papierek lakmusowy) (4). Następnie wytrąca się wolny kwas antranilowy przez dodanie 8 ml lodowatego kwasu octowego (5). Po dwóch godzinach (6) produkt odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy w eksykatorze.

Otrzymuje się 12—14 g (70—80% wyd. teor.) drobnokrystalicznej substancji o temp. topn. 138—145°. Produkt jest dostatecznie czysty i może być używany do wielu celów (7).

Uwagi

1. Podczas wkraplania bromu temperaturę utrzymuje się w granicach —8 do —10°, osiąganą za pomocą dokładnie przygotowanej mieszaniny oziębiającej (por. str. 19).

2. Jeśli temperatura przekracza 30°, mieszanina reagująca silnie ciemnieje.

3. Jeżeli roztwór nie jest klarowny, co najczęściej ma miejsce, sączy

się przez lejek sitowy. W przypadku gdy roztwór jest ciemny, przed sączeniem odbarwia się za pomocą węgla aktywnego.

4. Kwas solny należy dodawać bardzo ostrożnie, gdyż pomimo buforującego działania octanu sodowego, nadmiar jego powoduje rozpuszczanie się produktu reakcji wskutek tworzenia się łatwo rozpuszczalnego chlorowodorku kwasu antranilowego.

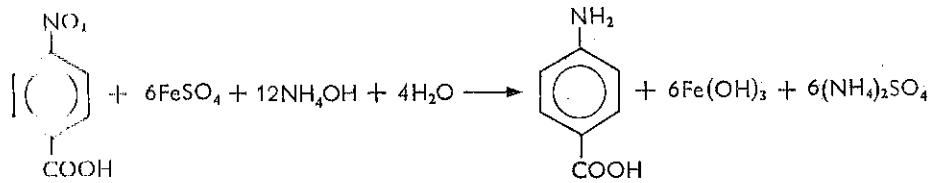
5. Należy unikać nadmiaru kwasu octowego ze względu na łatwość rozpuszczania się w nim kwasu antranilowego.

6. Świeżo strącony kwas antranilowy jest bardzo drobnokrystaliczny. Pozostawienie go na pewien czas ułatwia odsączenie.

7. Ścisłe przestrzeganie podanych wskazówek pozwala na uzyskanie dobrej wydajności i dostatecznego stopnia czystości kwasu antranilowego. W przypadku przekroczenia podanych granic temperatur, otrzymuje się produkt zanieczyszczony, barwy brunatnej nie dający się oczyścić przez krystalizację.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 733.

4.4.2. KWAS p-AMINOBENZOESOWY



Odczynniki		Aparatura	
Siarczan żelazawy kryst.	97 g	Kolba stożkowa	500 ml
Kwas p-nitrobenzoesowy	8,3 g	Moździerz	
Amoniak ok. 21%	82 g	Lejek sitowy	
Węgiel aktywny		Kolba ssawkowa	
Kwas octowy lodowaty	3,2 g (3 ml)	Parownica porcelanowa	

W kolbie stożkowej poj. 500 ml rozpuszcza się 97 g kryst. siarczanu żelazawego w 175 ml wody, ogrzewa do wrzenia i dodaje małymi porcjami, wstrząsając zawartością kolby, roztwór 8,3 g (0,05 mola) kwasu p-nitrobenzoesowego w 32 g 21% amoniaku i 23 ml wody (1). Następnie wprowadza się jeszcze ok. 50 g 21% amoniaku do reakcji słabo alkalicznej (papierek lakmusowy) i gorącą brunatną zawiesinę sączy przez zwykły lejek (sączek karbowany).

Pozostały na sączku brunatny osad przenosi się do moździerza, rozciera z niewielką ilością gorącej wody i sączy przez lejek sitowy. Połączone przesącze odbarwia się węglem aktywnym, odparowuje na łaźni wodnej do połowy objętości (2) i do gorącego roztworu dodaje, mieszając, ok. 3 ml (3,2 g) kwasu octowego lodowatego. Wydziela się kwas p-aminobenzoesowy w postaci jasnobrunatnych drobnych igieł; po ochłodzeniu w wodzie z lodem osad odsącza się, przemywa niewielką ilością zimnej wody i suszy w eksykatorze próżniowym (3).

Otrzymuje się 4,8—5 g (70—73% wyd. teor.) surowego produktu o temp. topn. 183—186°. Po krystalizacji z wody otrzymuje się kwas p-aminobenzoesowy o temp. topn. 187—188°.

Uwagi

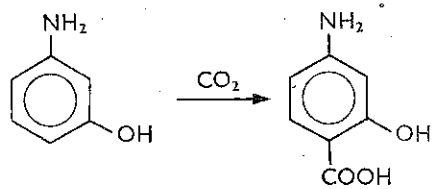
1. W przypadku nierozpuszczenia się kwasu p-nitrobenzoesowego zawartość kolby należy lekko ogrzać na łaźni wodnej.

2. Odczyn przesączu powinien być słabo alkaliczny. Podczas odparowywania często pojawia się niewielka ilość brunatnej zawiesiny wodorotlenku żelazowego, którą należy odsączyć.

3. Po odparowaniu ługu pokrystalicznego do połowy objętości otrzymuje się jeszcze ok. 1 g kwasu p-aminobenzoesowego.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.*: Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 67.

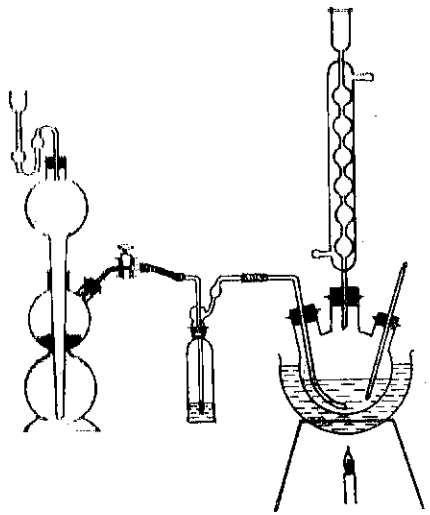
4.4.3. KWAS p-AMINOSALICYLOWY (PAS)



Odczynniki		Aparatura	
m-Aminofenol	20 g	Aparat Kippa	
Gliceryna	80 ml	Kolba trójszyjna	500 ml
Wodorowęglan potasowy	80 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas solny stężony (c. wł. 1,19)	60 ml	Płuczka z kwasem siarkowym	
Węgiel aktywny		Łaźnia olejowa	
Eter etylowy	30 ml	Kolba stożkowa	500 ml
		Lejek do sączenia na gorąco	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

1. Chlorowodorek kwasu p-aminosalicylowego

20 g (0,18 mola) m-aminofenolu, 80 ml gliceryny i 80 g wodorowęglanu potasowego umieszcza się w kolbie trójszyjnej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i rurkę wprowadzającą CO_2 (ryc. 122). Mieszaninę ogrzewa się powoli w łaźni olejowej do temp. 130° (1). Gdy ustanie silne pienienie, przepuszcza się w ciągu 4 godz. strumień dwutlenku węgla, osuszonego w kwasie siarkowym, utrzymując w dalszym ciągu temp. 130°. Następnie dodaje się stopniowo ok. 50 ml 5% kwasu



Ryc. 122. Zestaw do syntezy kwasu p-aminosalicylowego.

solnego do reakcji silnie kwaśnej (2). Wytrącony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa eterem i suszy (3). Otrzymuje się 16 g (47% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego chlorowodorku kwasu p-aminosalicylowego o temp. topn. 217—222°.

II. Kwas p-aminosalicylowy

Do roztworu 8,4 g wodorowęglanu potasowego w 100 ml wody, umieszczonego w kolbie stożkowej poj. 500 ml, wprowadza się 16 g powyżej opisanego chlorowodorku kwasu p-aminosalicylowego. Roztwór odbarwia się węglem aktywnym (4) i po przesączeniu na gorąco zakwasza stęż. kwasem solnym do pH 4 (5). Wytrącony osad odsącza się na lejku sitowym, dokładnie odciska i suszy w eksykatorze próżniowym. Otrzymuje się 11 g bezbarwnego krystalicznego kwasu p-aminosalicylowego o temp. topn. 138—140° (rozkł.).

W przesączu pozostaje pewna część produktu, który wydziela się najlepiej w postaci chlorowodorku. W tym celu roztwór zakwasza się stęż. kwasem solnym do pH 2, odsącza wydzielony osad i suszy w eksykatorze próżniowym.

Uzyskuje się 2 g chlorowodorku kwasu p-aminosalicylowego o temp. topn. 217—222°. Odliczając zregenerowany chlorowodorek (2 g) z 14 g użytego do syntezy kwasu otrzymuje się 11 g kwasu p-aminosalicylowego, co stanowi 96% wyd. teor. (w przeliczeniu na m-aminofenol stanowi to 45% wyd. teor.).

Kwas p-aminosalicylowy można oczyścić krystalizując z etanolu (8 g/1 g kwasu) (6).

Uwagi

1. Powolne ogrzewanie zapobiega nadmiernemu pienieniu mieszaniny, które mogłoby nastąpić wskutek gwałtownego wydzielania się CO_2, powstającego z rozkładu wodorowęglanu potasowego.

2. Zakwasza się do pH 2 (papierek uniwersalny). Dopiero w tak silnie kwaśnym środowisku chlorowodorek kwasu p-aminosalicylowego wytrąca się całkowicie.

3. Przemywanie eterem (ok. 30 ml) ma na celu usunięcie nieprzereagowanego m-aminofenolu.

4. Jakkolwiek powstająca w ten sposób sól kwasu p-aminosalicylowego jest znacznie mniej wrażliwa na działanie temperatury od wolnego

kwasu, to jednak ze względu na nietrwałość związku nie jest wskazane ogrzewanie do wrzenia; roztwór z węglem podgrzewa się do temp. ok. 80°.

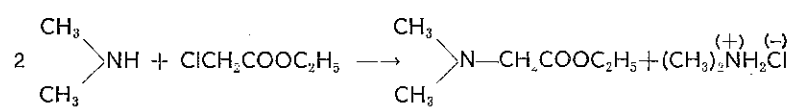
5. pH roztworu sprawdza się papierkiem uniwersalnym — dodanie zbyt dużej ilości kwasu może spowodować wytrącenie chlorowodorku kwasu p-aminosalicylowego (por. uw. 2).

6. Ponieważ wolny kwas jest bardzo wrażliwy na działanie temperatury, należy zwrócić szczególną uwagę, aby roztworu z węglem nie ogrzewać powyżej 55—60°. Oczyszczanie polega na ponownym przeprowadzeniu związku w sól i strąceniu za pomocą kwasu solnego przy pH 4.

Przy oczyszczaniu obniża się bardzo wydajność produktu a temp. topn. nieznacznie podwyższa. Do celów preparatywnych jest dostatecznie czysty kwas otrzymany przez wytrącenie z uprzednio otrzymanej soli.

Piśmiennictwo. *Drain D. J., Martin D. D., Mitchell B. W., Seymour D. E., Spring F. S.*: J. Chem. Soc. 1949, 1498.

4.4.4. N-DWUMETYLOGLICYNIAN ETYLOWY



Odczynniki

Benzen	50	g
Dwumetyloamina	19	g
Chlorooctan etylu	25,7	g

Aparatura

Kolba stożkowa 150 ml
Wkraplacz
Lejek sitowy
Kolba ssawkowa
Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 25 ml — ryc. 64)

Do kolby stożkowej poj. 150 ml wprowadza się roztwór 19 g (0,42 mola) dwumetyloaminy w 50 ml benzenu (1), oziębia w lodzie do temp. poniżej 5° i wkrapla powoli (około ½ godz.) 25,7 g chlorooctanu etylu, utrzymując temperaturę w granicach 5—6°. Podczas dodawania estru płyn mętnieje i wytrąca się chlorowodorek dwumetyloaminy.

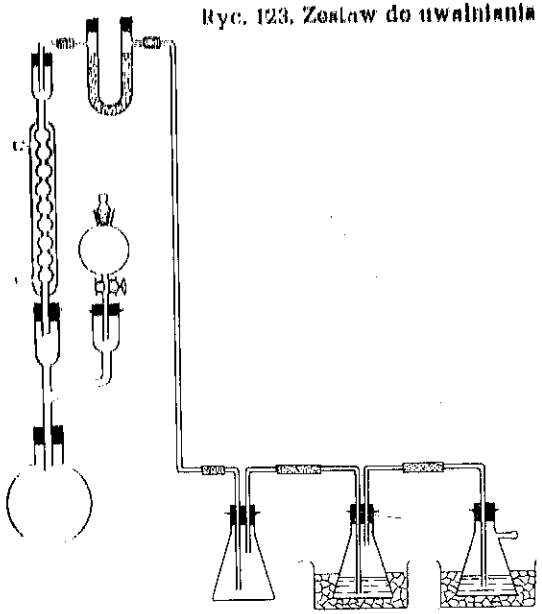
Po 24 godz. odsącza się wydzielony osad (3) i przemywa niewielką ilością benzenu. Następnie z przesączu oddestylowuje się benzen ogrzewając na łaźni elektrycznej (zestaw ryc. 39). Jasnożółtą pozostałość przenosi się do kolby Claisena i destyluje pod zmn. ciśn. zbierając frakcję wrzącą w temp. 50—51°/15 mm Hg.

Otrzymuje się 15 g (54% wyd. teor.) estru etylowego N-dwumetyloglicyny, temp. wrz. 149—150°.

Uwagi

1. Uwalnianie dwumetyloaminy z chlorowodorku (ryc. 123).

Ryc. 123. Zestaw do uwalniania dwumetyloaminy z chlorowodorku.



Do kolby kulistej wprowadza się chlorowodorek dwumetyloaminy, po czym kolbę łączy z nasadką dwuramienną zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną i wkraplacz. Wylot chłodnicy zaopatruje się w U-rurkę wypełnioną wodorotlenkiem potasowym, którą następnie łączy się z kolbą bezpieczeństwa a tę z dwiema płuczkami umieszczonymi w lodzie i zawierającymi odważoną ilość benzenu (30 i 20 g). Po dokładnym uszczelnieniu aparatury wkrapla się do kolby 50% roztwór wodorotlenku potasowego jednocześnie ogrzewając jej zawartość na łaźni wodnej w temp. wrzenia. Wkraplanie roztworu wodorotlenku potasowego reguluje się w ten sposób, aby strumień wydzielanej aminy był równomierny i niezbyt szybki.

Zawartość dwumetyloaminy w roztworze oblicza się z przyrostu wagi benzenu lub dokładniej, przez miareczkowanie. W tym celu odważoną próbkę roztworu benzenowego wykłóca się z odmierzoną ilością 0,1 n kwasu siarkowego, oddziela warstwę benzenową i przemywa dwukrotnie wodą. W roztworze wodnym miareczkuje się nadmiar kwasu 0,1 n roztworem wodorotlenku potasowego.

2. Utrzymywanie niskiej temperatury jest bardzo ważne, ponieważ zachodząca reakcja jest egzotermiczna i nadmierne rozgrzanie mieszaniny spowoduje duże straty dwumetyloaminy (t. wrz. 8,5°).

3. Odsączony chlorowodorek dwumetyloaminy może być ponownie użyty do otrzymywania dwumetyloaminy (por. uwaga 1).

Piśmiennictwo. *Viscontini M., Meier J.:* Helv. Chim. Acta, 33, 1773 (1950).

4.4.5. ACETYLOGLICYNA

$$H_2NCH_2COOH + (CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3CONHCH_2COOH + CH_3COOH$$

Odczynniki		Aparatura	
Glicyna	7,5 g	2 kolby stożkowe	100 ml
Bezwodnik kwasu octowego	21,5 g	Mieszadło mechaniczne	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie stożkowej poj. 100 ml, połączonej z mieszadłem mechanicznym, umieszcza się 7,5 g (0,1 mola) glicyny w 30 ml wody i miesza energicznie do rozpuszczenia glicyny. Następnie dodaje się 21,5 g bezwodnika kwasu octowego (1), miesza jeszcze 15—20 min., po czym roztwór pozostawia w chłodni (2) przez 12 godz. Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa lodowatą wodą i suszy w temp. 100—110°.

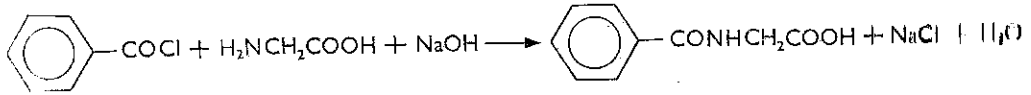
Otrzymuje się 7,5—8,5 g (64—72% wyd. teor.) bezbarwnej, krystalicznej acetyloglicyny o temp. topn. 207—208° (3). W celu dalszego oczyszczenia można przeprowadzić krystalizację z wody.

Uwagi

1. Można użyć równoważną ilość 90% bezwodnika kwasu octowego.
2. Chłodnia powinna mieć temp. 5—7°.
3. Dodatkową ilość acetyloglicyny uzyskuje się przez odparowanie przesączu do sucha pod zmiejszonym ciśnieniem z łaźni wodnej o temp. 50—60° (zestaw, ryc. 54). Po krystalizacji pozostałości z wody i wysuszeniu w temp. 100—110° otrzymuje się jeszcze 2—3 g acetyloglicyny o t. topn. 207—208°. Łączna wydajność wynosi wtedy ok. 10,5 g, co stanowi 89,6%.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. II, New York 1947, str. 11.

4.4.6. BENZOILOGLICYNA
(Kwas hipurowy)



Odczynniki		Aparatura	
Glicyna	2,5 g	Kolba stożkowa	50 ml
Chlorek benzoilu	5,4 g (4,5 ml)	Zlewka	100 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór 10%	25 ml	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
Kwas solny stęż.		Szkiełko zegarkowe	
Czterochlorek węgla	14 ml		

W kolbie stożkowej poj. 50 ml rozpuszcza się 2,5 g (0,03 mola) glicyny w 25 ml 10% roztworu wodorotlenku sodowego i dodaje w dwóch porcjach 5,4 g (4,5 ml) chlorku benzoilu. Po wprowadzeniu każdej porcji kolbę zamyka się korkiem i energicznie wytrząsa do całkowitego rozpuszczenia chlorku benzoilu.

Następnie do utworzonego roztworu, dodaje się niewielką ilość rozdrobnionego lodu i mieszając, powoli zakwasza ług kwasem solnym (papierek Kongo).

Wydzielony drobnokrystaliczny osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą, dokładnie odciska i suszy. Wysuszony produkt umieszcza się w zlewce zawierającej 10 ml czterochlorku węgla, przykrywa szkiełkiem zegarkowym i ogrzewa utrzymując mieszaninę w łagodnym wrzeniu przez 5 min. (1).

Po ochłodzeniu odsącza się kwas hipurowy, przemywa 3—4 ml czterochlorku węgla i krystalizuje z około 75 ml wody z dodatkiem niewielkiej ilości węgla aktywnego.

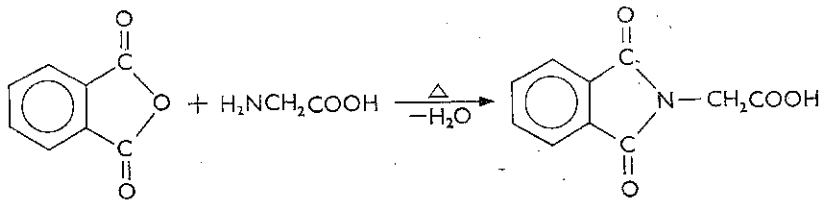
Otrzymuje się 4,2—4,5 g (70—75% wyd. teor.) krystalicznego produktu o temp. topn. 186—187°.

Uwaga

1. Ekstrakcja czterochlorkiem węgla ma na celu usunięcie ewentualnego zanieczyszczenia niewielkimi ilościami kwasu benzoesowego.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Elementary Practical Organic Chemistry, London 1958, str. 244.

4.4.7. FTALILOGLICYNA



Odczynniki		Aparatura	
Bezwodnik ftalowy	3 g	Kolba kulista	25 ml
Glicyna	1,5 g		

Do kolby kulistej poj. 25 ml wprowadza się 3 g (0,02 mola) bezwodnika ftalowego i 1,5 g glicyny. Następnie kolbę zaopatruje się w termometr (1) i stapia mieszaninę, ogrzewając w temp. 150—190° przez 15 min.

Po ochłodzeniu zestaloną masę krystalizuje się z wody, w tej samej kolbie.

Otrzymuje się 3,7—3,9 g (90—95% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego (igły) produktu o temp. topn. 192—193°.

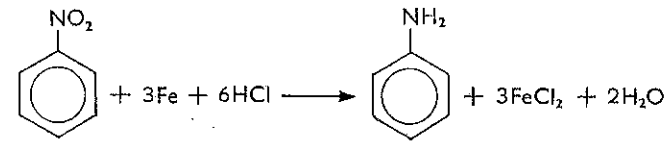
Uwaga

1. Termometr należy umieścić w korku z bocznym wycięciem.

Piśmiennictwo. *Baldwin J.*: Experimental Organic Chemistry, New York 1965, str. 116.

4.5. AMINY I POCHODNE

4.5.1. ANILINA



Odczynniki		Aparatura	
Żelazo (opiłki)	40 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Kwas solny 37%	69 g	Mieszadło mechaniczne z uszczel-	
Nitrobenzen	24 g	nieniem rtęciowym	
Wodorotlenek sodowy,		Chłodnica zwrotna	
roztwór 40%		Zestaw do destylacji	
Chlorek sodowy		z parą wodną (ryc. 83)	
Benzen lub eter	40 ml	Rozdzielacz	500 ml
Wodorotlenek sodowy		Kolba stożkowa	100 ml
Pył cynkowy		Kolba destylacyjna	50 ml
		Wkraplacz	25 ml
		Chłodnica Liebiga	
		Chłodnica powietrzna	

Do kolby trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę zwrotną, wprowadza się 10 g opiłków żelaznych (1), 40 ml wody i 69 g 37% kwasu solnego. Kolbę umieszcza się w łaźni wodnej ogrzanej do temp. 80°, miesza kilka minut jej zawartość, a następnie dodaje 24 g (0,2 mola) nitrobenzenu i mieszając mechanicznie, wprowadza przez boczny otwór kolby 30 g opiłków żelaznych. Po ukończeniu dodawania opiłków zawartość kolby ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej jeszcze w ciągu około 2 godz. Po zakończeniu reakcji uwodornienia (2) mieszaninę w kolbie alkalizuje się stężonym roztworem wodorotlenku sodowego i poddaje destylacji z parą wodną (3). Destylat (ok. 300 ml) przenosi się do rozdzielacza, oddziela anilinę (warstwa dolna) od jej wodnego roztworu i zlewa do suchej kolby stożkowej.

Do pozostałego wodnego roztworu aniliny dodaje się 50—60 g chlorku sodowego i ekstrahuje dwa razy po 20 ml benzenu (lub eteru). Wyciągi benzenowe łączy się z poprzednio oddzieloną aniliną, suszy za pomocą stałego wodorotlenku sodowego, sączy i oddestylowuje benzen z łaźni elektrycznej, używając kolby destylacyjnej poj. 50 ml z wkraplaczem (ryc. 39). Pozostałość destyluje się przy użyciu chłodnicy powietrznej po uprzednim dodaniu do kolby niewielkiej ilości pyłu cynkowego (4) i zbiera frakcję wrzącą w temp. 183—185°.

Otrzymuje się 17 g (94% wyd. teor.) oleistej, bezbarwnej, szybko żółknącej na powietrzu cieczy.

Uwagi

1. Handlowe opiłki żelazne należy odtłuścić przemywając eterem i wysuszyć na powietrzu.

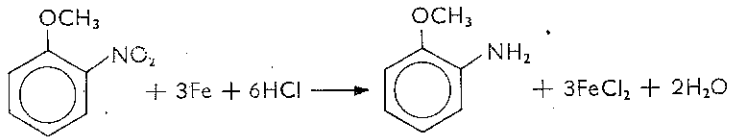
2. Jeżeli reakcja uwodornienia przebiegła całkowicie, wtedy pobrana próbka po dodaniu kwasu solnego stanie się klarowna; w przeciwnym przypadku pozostaną nierozpuszczalne w kwasie solnym oleiste krople nieprzereagowanego nitrobenzenu.

3. Destylację uważa się za skończoną, gdy destylat nie daje fioletowego zabarwienia z wapnem chlorowanym.

4. Pył cynkowy zapobiega utlenianiu się aniliny i ułatwia jej spokojne wrzenie.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 63.

4.5.2. o-ANIZYDYNA



Odczynniki

o-Nitroanizol	28 g
Żelazo (opiłki)	34 g
Kwas solny 37%	3 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór 40%	65 g
Benzen	180 ml
Węglan potasowy bezw.	

Aparatura

Kolba trójszyjna	200 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Chłodnica zwrotna	
Wkraplacz	50 ml
Zestaw do destylacji z parą wodną (kolba kulista długoszyjna poj. 1000 ml — ryc. 83)	
Rozdzielacz	500 ml
Kolba stożkowa	250 ml
Kolba destylacyjna	50 ml
Chłodnica Liebiga	
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 50 ml — ryc. 64)	

Do kolby trójszyjnej poj. 200 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, wprowadza się 28 g odtłuszczonych opiłków żelaznych i 28 ml wody. Kolbę umieszcza się na wrzącej łaźni wodnej i dodaje 1,5 ml 37% kwasu solnego, jednocześnie mechanicznie mieszając, a następnie 28 g (0,18 mola) o-nitroanizolu w ciągu około 30 minut. Po upływie tego czasu usuwa się wkraplacz i dodaje powtórnie 6 g opiłków żelaznych i 1,5 ml 37% kwasu solnego; zawartość kolby miesza się jeszcze 10 minut (1).

Otrzymaną mieszaninę przenosi się do kulistej kolby poj. 1000 ml, alkalizuje 17 g 40% roztworu wodorotlenku sodowego i poddaje destylacji z parą wodną. Otrzymuje się mleczny destylat o charakterystycznej woni. Destylację należy uważać za skończoną, gdy płyn destylujący stanie się

przezroczysty i nie zmętnieje od dodanego roztworu wodorotlenku sodowego.

Do uzyskanej cieczy (około 400 ml) dodaje się 48 g 40% roztworu wodorotlenku sodowego, przenosi do rozdzielacza i ekstrahuje sześciokrotnie 30 ml porcjami benzenu. Ekstrakty benzenowe łączy się i suszy kilka godzin bezwodnym węglanem potasowym. Po wysuszeniu roztwór benzenowy sączy się i oddestylowuje benzen z łaźni elektrycznej z kolby destylacyjnej poj. 50 ml z wkraplaczem (ryc. 39).

Pozostałość przenosi się do kolby Claisena poj. 50 ml i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 112—115°/17 mm Hg.

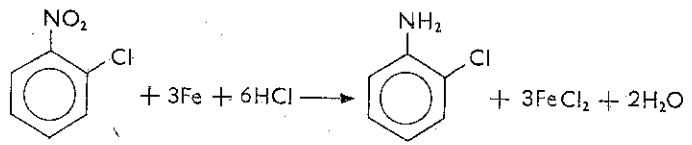
Otrzymuje się 14,6—17 g (65—75% wyd. teor.) złocistej cieczy o charakterystycznej woni.

Uwaga

1. W pobranej próbce, po dodaniu wody i wstrząśnięciu powinien nastąpić podział na dwie warstwy: wodną i oleistą. Warstwa oleista powinna rozpuścić się po dodaniu kwasu solnego.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 67.

4.5.3. o-CHLOROANILINA



Odczynniki

o-Chloronitrobenzen (0,1 mola)	15,8 g
Żelazo (opiłki)	31,6 g
Kwas solny stęż.	4 ml
Wodorotlenek sodowy	1,5 g
Benzen	30 ml
Siarczan magnezowy bezw. lub siarczan sodowy bezw.	

Aparatura

Kolba trójszyjna	150 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Chłodnica zwrotna	
Rozdzielacz	50 ml
Kolba kulista	25 ml
Kolba stożkowa	50 ml
Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (kolba destylacyjna 25 ml)	
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 25 ml — ryc. 64)	

W kolbie trójszyjnej poj. 150 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę zwrotną (1), umieszcza się 31,6 g odtłuszczonych opiłków żelaznych, 24 ml wody i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 5—10 min.

Następnie usuwa się łaźnię i silnie mieszając wprowadza do kolby jednocześnie 2,6 g o-chloronitrobenzenu i 1 ml stęż. kwasu solnego. Rozpoczyna się energiczna reakcja, wtedy dodaje się pozostałą ilość (13,2 g) o-nitrochlorobenzenu, a po 10 min. 3 ml stęż. kwasu solnego z taką szybkością, aby pary o-chloroaniliny nie uchodziły przez wylot chłodnicy (2). Po wkropleniu kwasu ogrzewa się zawartość kolby na łaźni wodnej przez 1 godz., dodaje roztworu 1,5 g wodorotlenku sodowego w 3 ml wody (3), mieszy na gorąco i następnie oddziela o-chloroanilinę, która stanowi dolną warstwę przesączu.

Pozostałe na sączku opiłki przenosi się do kolby kulistej poj. 25 ml i przeprowadza dwukrotną ekstrakcję 15 ml porcjami benzenu ogrzewając 5—10 min.

Ekstrakty benzenowe łączy się z poprzednio oddzieloną o-chloroaniliną i suszy siarczanem magnezowym lub sodowym. Wysuszony roztwór sączy się i oddestylowuje rozpuszczalnik z łaźni elektrycznej używając kolby destylacyjnej poj. 25 ml z wkraplaczem (ryc. 39).

Pozostałość przenosi się do kolby Claisena poj. 25 ml i poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję w temp. 113—117/20 mm Hg (4).

Otrzymuje się 7,7—10,2 g, co stanowi 60—80% wyd. teor.

Uwagi

1. Pary o-chloroaniliny są toksyczne i wywołują poważne zatrucia. Z tego powodu syntezę należy przeprowadzić pod wyciągiem.

2. Dodawanie kwasu solnego trwa 10—15 min.

3. Dodanie roztworu wodorotlenku sodowego ma na celu rozłożenie powstałej niewielkiej ilości chlorowodorku o-chloroaniliny.

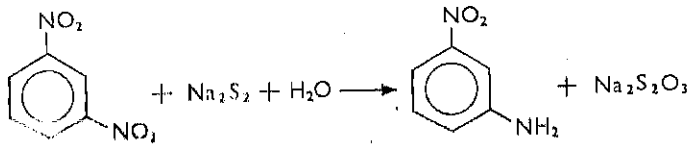
4. o-Chloroanilinę można również przedestylować bez rozkładu pod ciśnieniem normalnym, temp. wrz. 206—209°.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 575.

Syntezy analogiczne

Tą samą metodą można otrzymać **p-chloroanilinę** wychodząc z p-nitrochlorobenzenu; temp. wrz. 128—131/20 mm Hg, temp. topn. 70—71°.

4.5.4. m-NITROANILINA



Odczynniki		Aparatura	
m-Dwunitrobenzen	12,5 g	Kolba stożkowa	200 ml
Siarczek sodowy kryst.	20 g	2 zlewki	400, 250 ml
Siarka	5 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas solny stęż.	17,5 ml	Wkraplacz	150 ml
Amoniak, roztwór wodny stęż.		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

Roztwór wielosiarczku sodowego: w kolbie stożkowej poj. 200 ml rozpuszcza się 20 g kryst. siarczku sodowego $Na_2S \cdot 9H_2O$ (1) w 75 ml wody, dodaje 5 g dobrze sproszkowanej siarki, ogrzewa do uzyskania klarownego roztworu, który po ochłodzeniu przenosi się do wkraplacza.

W zlewce poj. 400 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się 12,5 g (0,07 mola) m-dwunitrobenzenu, 100 ml wody i mieszając, ogrzewa do wrzenia. Do wrzącej mieszaniny wkrapla się roztwór wielosiarczku sodowego w ciągu 20—30 min., po czym ogrzewa łagodnie przez dalsze 20 min., chłodzi, odsącza wydzielony osad na lejku sitowym, przemywa wodą i odciska.

Osad przenosi się do zlewki poj. 250 ml zawierającej roztwór 17,5 ml stęż. kwasu solnego w 75 ml wody, ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 15 min., sączy (3) i z przesączu wytrąca m-nitroanilinę dodając stęż. wodnego roztworu amoniaku do wyraźnej reakcji alkalicznej (papierek lakmusowy). Wydzielony produkt odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą i oczyszcza przez krystalizację z wody.

Otrzymuje się ok. 6 g (58% wyd. teor.) m-nitroaniliny (żółte igły) o temp. topn. 113—114°.

Uwagi

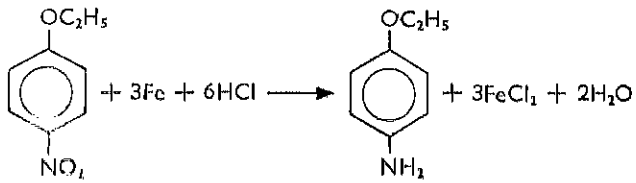
1. Krystaliczny siarczek sodowy bardzo łatwo się upłynnia, toteż powinien być przechowywany w szczelnie zamkniętych naczyniach.

2. Chłodzenie można przyśpieszyć, wrzucając do mieszaniny kilka kawałków lodu.

3. Nie rozpuszczona pozostaje siarka i ewentualnie nie przereagowany m-dwunitrobenzen.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 585.

4.5.5. p-FENETYDYNA



Odczynniki		Aparatura	
p-Nitrofenetol	10 g	Kolba trójszyjna	100 ml
Żelazo (opiłki)	12 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Kwas solny stęż. (d. wł. 1,19)	1 ml	**Chłodnica powietrzna**	
Chlorek palladu, roztwór 0,2%		Zestaw do destylacji z parą wodną (kolba kulista długoszyjna 1 l — ryc. 83)	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 40%		Zestaw do oddestylowania rozpuszczalników (kolba destylacyjna 25 ml)	
Wodorotlenek sodowy	9 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 15 ml — ryc. 64)	
Benzen	79 g (90 ml)		
Węglan potasowy bezw.			

Do kolby trójszyjnej poj. 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę powietrzną, wprowadza się 10 g opiłków żelaznych (1) i 10 ml wody. Zawartość kolby ogrzewa się na łaźni wodnej i mieszając dodaje 0,5 ml 37% kwasu solnego, 3 krople 0,2% roztworu chlorku palladu, po czym małymi porcjami w ciągu 1 godz. 10 g (0,06 mola) sproszkowanego p-nitrofenetolu (2). Następnie wprowadza się jeszcze 2 g opiłków żelaznych, 0,5 ml 37% kwasu solnego, 2 krople 0,2% roztworu chlorku palladu i zawartość kolby miesza około 4 godzin (3).

Po ukończonej reakcji uwodornienia przenosi się gęstą, brunatną masę do kulistej długoszyjnej kolby poj. 1 l, alkalizuje (papierek lakmusowy) 40% roztworem wodorotlenku sodowego i wydzieloną p-fenetydynę oddestylowuje z parą wodną tak długo, aż destylat przestanie mętnieć po dodaniu stężonego roztworu wodorotlenku potasowego.

Destylat przenosi się do rozdzielacza, dodaje 9 g wodorotlenku sodowego i ekstrahuje trzykrotnie po 30 ml benzenu. Połączone wyciągi benzenowe suszy się węglanem potasowym, sączy i oddestylowuje z łaźni elektrycznej z kolby destylacyjnej z wkraplaczem (ryc. 39).

Pozostałość (około 8 g ciemnobrunatnej surowej p-fenetydyny) oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem i zbiera frakcję wrzącą w temp. 124—125°/13 mm Hg.

Otrzymuje się 6 g (73% wyd. teor.) bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu.

Uwagi

1. Opiłki żelazne należy przed użyciem dokładnie przemyć dwukrotnie alkoholem, eterem i suszyć na powietrzu.

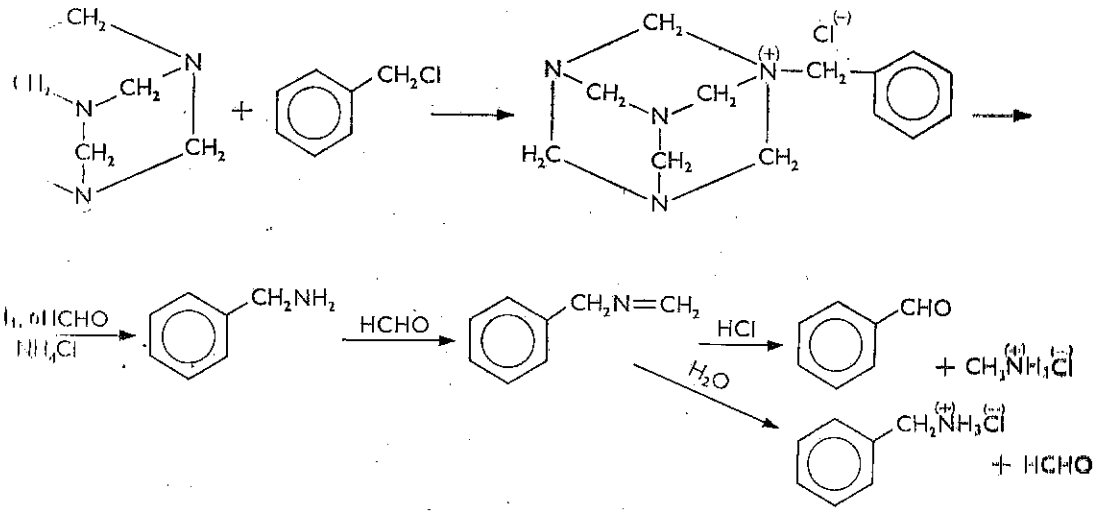
2. Syntezę p-nitrofenetolu podano na str. 276; otrzymany wg tego przepisu jest dostatecznie czysty do dalszych syntez.

3. Zakończenie reakcji bada się w następujący sposób: kilka kropli mieszaniny przenosi się na szkiełko zegarkowe i zakwasza 10% kwasem

solnym. Brak oleistej lub krystalicznej pozostałości oznacza ukończenie reakcji uwodornienia.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 66.

4.5.6. BENZYLOAMINA



Odczynniki		Aparatura	
Urotropina	140 g	Kolba kulista	2 l
Chlorek benzylu	140 g	Chłodnica zwrotna	
Chloroform	560 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Amoniak 20%	205 g	(ryc. 83)	
Formalina 40%	75 g	Parownica	
Kwas solny 30%	330 g	Rozdzielacz	1 l
Wodorotlenek sodowy, roztwór 40%	310 g	Zestaw do oddestylowania rozpuszczalników (ryc. 39)	
Benzen	300 ml	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Wodorotlenek potasowy	60 g	(ryc. 64; kolba Claisena 200—250 ml)	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 2 l umieszcza się 140 g (1 mol) sproszkowanej urotropiny (1), 560 g chloroformu i 140 g chlorku benzylu. Zawartość kolby ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 2 godz. na łaźni wodnej — w tym czasie zazwyczaj wydziela się osad. Następnie mieszaninę reagującą pozostawia się przez noc do całkowitej krystalizacji. Wydzielony osad odsącza się i suszy na powietrzu. Wysuszony produkt (ok. 250 g) rozpuszcza się w 1000 ml wody, dodaje 205 g 20% amoniaku i ogrzewa na łaźni wodnej przez 2 godz. Po oziębieniu dodaje się 75 g formaliny (40%), dokładnie wstrząsa (wydziela się oleista warstwa metylenobenzyloaminy), po czym pozostawia na 4—5 godz. Po upływie tego

czasu warstwę wodną zlewa się znad półstałej masy częściowo spolimeryzowanej metylenobenzyloaminy.

Do pozostałości dodaje się 330 g 30% kwasu solnego i destyluje z parą wodną. Destylację prowadzi się tak długo, aż destylat nie będzie redukował amoniakalnego roztworu azotanu srebrowego (2). Pozostałość odparowuje się z parownicy na łaźni wodnej do sucha.

Suchy produkt rozpuszcza się w 300 ml wody, przenosi do rozdzielacza i dodaje 310 g 40% roztworu wodorotlenku sodowego. Po oddzieleniu warstwy oleistej, warstwę wodną ekstrahuje się 3-krotnie 100 ml porcjami benzenu. Wyciągi benzenowe łączy się z oddzieloną uprzednio warstwą oleistą i dodaje 60 g stałego wodorotlenku potasowego. Po dwóch dniach dekantuje się roztwór benzenowy, oddestylowuje benzen z łaźni elektrycznej, a pozostałość poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Zbiera się frakcją wrzącą w temp. 80—86°/20 mm Hg.

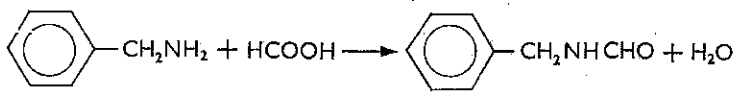
Otrzymuje się 70—80 g (65—75% wyd. teor.) benzyloaminy w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu.

Uwagi

1. Otrzymywanie urotropiny patrz str. 381.
2. Destylacja z parą wodną trwa kilka godzin.

Piśmiennictwo. *Graymore J.*: J. Chem. Soc. 1947, 1116.

4.5.7. FORMYLOBENZYLOAMINA



Odczynniki		Aparatura	
Benzyloamina	22 g	Kolba kulista	100 ml
Kwas mrówkowy 80%	22 g	Chłodnica zwrotna	
		Kolba destylacyjna	100 ml
		Chłodnica powietrzna	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 50 ml — ryc. 64)	

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 22 g (0,21 mola) benzyloaminy, 22 g 80% kwasu mrówkowego i ogrzewa na łaźni wodnej przez 20 godz. Otrzymaną mieszaninę przenosi się do kolby destylacyjnej, połączonej z chłodnicą powietrzną i ogrzewa do uzyskania temp. 220° (1). Pozostałość, jeszcze ciepłą, przelewa się do kolby Claisena (2) i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję w temp. 173—174°/13 mm Hg (3). Destylat krzepnie w odbieralniku na prawie bezbarwną krystaliczną masę o temp. topn. 46—48°.

Otrzymuje się 20,8 g produktu, co stanowi 71% wyd. teor.

Uwagi

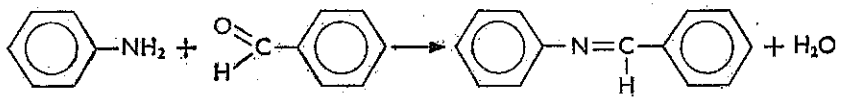
1. Ogrzewanie ma na celu oddestylowanie wody i nadmiaru kwasu mrówkowego.

2. Jeżeli pozostałość zestaliła się przed przeniesieniem do kolby Claisena, należy ją stopić, ogrzewając na łaźni wodnej.

3. Ponieważ destylat ma dużą skłonność do krzepnięcia w chłodnych częściach aparatury, należy zastosować wskazówki podane na str. 76.

Preparat opracowano w Katedrze Chemii Organicznej AM w Łodzi.

4.5.8. BENZYLIDENOANILINA



Odczynniki		Aparatura	
Anilina	18,6 g	Zlewka	100 ml
Aldehyd benzoesowy	21,5 g	Rozdzielacz	50 ml
Etanol	18 g	Kolba kulista	100 ml
		Chłodnica zwrotna	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W zlewce poj. 100 ml umieszcza się 18,6 g (0,2 mola) świeżo destylowanej aniliny (1), następnie dodaje, dość szybko mieszając, 21,5 g świeżo destylowanego aldehydu benzoesowego (2) — mieszanina reagująca rozgrzewa się samorzutnie i mętnieje.

Zawartość zlewki przenosi się do rozdzielacza poj. 50 ml. Po zamknięciu dolnego jego wylotu kawałkiem rurki gumowej z zatyczką szklaną, rozdzielacz umieszcza się w wysokim naczyniu zawierającym wodę ogrzaną do temp. 60° i pozostawia tak długo, aż ciecz stanie się całkowicie klarowna (ok. 2 godz.). Następnie oddziela się dokładnie od wody dolną warstwę, która szybko zestala się na twardą jasnożółtą krystaliczną masę (3).

Otrzymuje się 32—36 g (85—95% wyd. teor.) benzylidenoaniliny (4), którą oczyszcza się przez krystalizację z etanolu. W tym celu w kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną stapia się surową benzylidenoanilinę z etanolem użytym w 1/2 ilości wagowej benzylidenoaniliny.

Po oziębieniu odsącza się wydzielony krystaliczny osad na lejku sitowym i suszy w eksykatorze. Otrzymuje się ok. 25 g (66% wyd. teor.) czystego, bezbarwnego produktu o temp. topn. 48—49°.

Uwagi

1. Anilinę należy destylować znad pyłu cynkowego, temp. wrz. 181 do 183°.

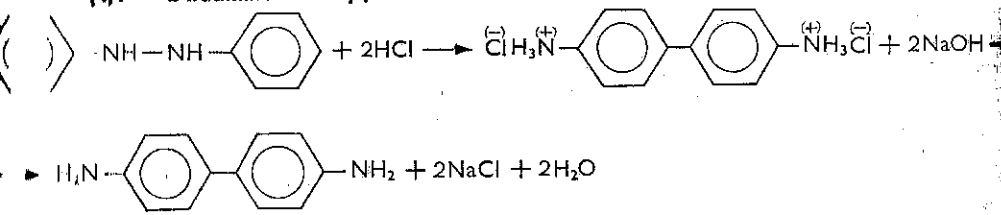
2. Użycie świeżo destylowanego aldehydu benzoesowego (temp. wrz. 175—178°) warunkuje pomyślny przebieg syntezy.

3. Benzylidenoanilinę należy zobrać do parownicy lub grubościennej zlewki, ponieważ z tego typu naczyń najłatwiej jest wydobyć dość twardy, zestalony produkt.

4. Produkt o tym stopniu czystości nadaje się do dalszej przeróbki na kwas fenylocynchoninowy.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 105.

4.5.9. BENZYDYNA
(4,4' – Dwuaminodwufenyl)



Odczynniki		Aparatura	
Hydrazobenzen	9,2 g	3 kolby stożkowe:	2×500 ml, 300 ml, 100 ml
Eter etylowy	130 ml	Wkraplacz	
Kwas solny rozc. (1 : 1)	120 ml	Lejek sitowy	
Kwas solny stęż. (c. wł. 1,19)	53 ml (63 g)	Kolba ssawkowa	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 20%			

W kolbie stożkowej poj. 300 ml umieszcza się 100 ml kwasu solnego (1 : 1), a następnie wkrapla powoli roztwór 9,2 g (0,05 mola) hydrazobenzenu w 85—90 ml eteru, jednocześnie mieszając i chłodząc zawartość kolby wodą z lodem — wydziela się bezbarwny, bezpostaciowy osad. Po wkropleniu roztworu hydrazobenzenu dodaje się jeszcze 50 ml stęż. kwasu solnego i pozostawia na 1 godz. w mieszaninie lodu i wody.

Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa dokładnie 20 ml kwasu solnego (1 : 1), dwa razy po 20 ml eteru i dokładnie odciska.

Otrzymuje się około 20 g wilgotnego produktu, który następnie rozpuszcza się w 200—220 ml gorącej wody zawierającej około 3,5 g stęż. kwasu solnego i sączy na gorąco.

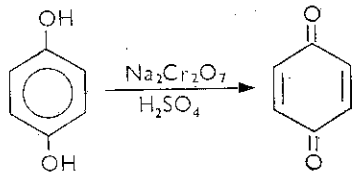
Po szybkim ochłodzeniu do temp. 15° do roztworu dodaje się, w dalszym ciągu oziębiając i mieszając, 20% roztwór wodorotlenku sodowego do reakcji alkalicznej (pH 10). Zawartość kolby chłodzi się w mieszaninie oziębiającej, po czym wydzielony bezbarwny, drobnokrystaliczny (igiełki) osad wolnej zasady odsącza na lejku sitowym, przemywa dokładnie wodą i suszy w eksykatorze próżniowym.

Otrzymuje się 6—6,5 g (65—70% wyd. teor.) surowego produktu o temp. topn. 124—126°. Po krystalizacji z wody otrzymuje się czystą benzydynę (błyszczące blaszki) o temp. topn. 127—128°. Straty podczas krystalizacji wynoszą około 15%.

Piśmiennictwo. *Gattermann-Wieland:* Die Praxis des organischen Chemikers Berlin 1962, str. 165.

4.6. CHINONY

4.6.1. p-BENZOCHINON
(Chinon)



Odczynniki		Aparatura	
Hydrochinon	11 g	Kolba stożkowa, szerokoszyjna	300 ml
Kwas siarkowy stęż.	11 g	Lejek sitowy	
Dwuchromian sodowy	15,4 g	Kolba ssawkowa	
Benzen	60 ml	Rozdzielacz	500 ml
Chlorek sodowy		Krystalizator (lub parownica szklana)	100 ml

W szerokoszyjnej kolbie stożkowej poj. 300 ml rozpuszcza się 11 g (0,1 mola) hydrochinonu w 220 ml wody o temp. 50°, chłodzi roztwór do temp. 20° i utrzymując tę temperaturę wkrapla ostrożnie 11 g stęż. H_2SO_4.

Następnie, mieszając i utrzymując temp. 30°, dodaje się powoli roztwór 15,4 g dwuchromianu sodowego w 7,5 ml wody (1). Z kolei mieszaninę chłodzi się do temp. 10°, osad odsącza na lejku sitowym, a przesącz poddaje trzykrotnie ekstrakcji benzenem, używając po 20 ml benzenu. Odsączony osad chinonu łączy się z wyciągiem benzenowym, ogrzewa lekko na łaźni wodnej do rozpuszczenia, suszy chlorkiem sodowym, a następnie dekantuje płyn do krystalizatora (lub parownicy).

Po częściowym odparowaniu benzenu wydzielają się długie żółte igły p-benzochinonu.

Po ochłodzeniu w lodzie osad szybko się odsącza, przemywa małą ilością zimnego benzenu i suszy w eksykatorze próżniowym.

Otrzymuje się 6,5—7 g (60—65% wyd. teor.) produktu o temp. topn. 115—116° (2).

Uwagi

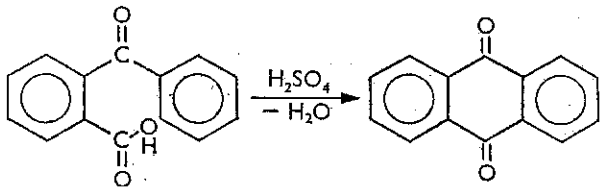
1. Tworzący się początkowo zielonoczarny osad chinhydronu, pod koniec wkraplania zmienia się w żółtozielony.

2. p-Benzochinon należy przechowywać w naczyniu z ciemnego szkła.

Pary benzochinonu działają drażniąco na oczy i płuca, w czasie przeprowadzania syntezy należy zachować ostrożność.

Piśmiennictwo. *Lieb H., Schönlger W.:* Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen, Wien 1950, Springer-Verlag, str. 123.

4.6.2. ANTRACHINON



Odczynniki		Aparatura	
Kwas benzoilobenzoesowy bezw.	10 g	2 kolby stożkowe	100, 500 ml
Kwas siarkowy stęż. (d. wł. 1,83)	50 ml	Chłodnica zwrotna (krótka)	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 1%	20 ml	Lejek sitowy	
Kwas octowy lodowaty	300 ml	Kolba ssawkowa	
Węgiel aktywny			

W kolbie stożkowej poj. 100 ml umieszcza się 10 g (0,044 mola) kwasu benzoilobenzoesowego o temp. topn. 127° (1), 50 ml stęż. kwasu siarkowego (2) i ogrzewa pod krótką chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej, jednocześnie mieszając, do całkowitego rozpuszczenia osadu (ok. 1 godz.). Po tym czasie ogrzewanie przerywa się, produkt reakcji chłodzi do temperatury pokojowej i wylewa na 350 g wody z lodem. Wytrącony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą, następnie 1% roztworem wodorotlenku sodowego i ponownie wodą (3).

Surowy produkt oczyszcza się przez sublimację (4) lub krystalizację z lodowatego kwasu octowego (ok. 200 ml) z dodatkiem węgla. Po przegotowaniu na gorąco i oziębieniu przesączu wydzielone kryształy odsącza się na lejku sitowym.

Otrzymuje się ok. 8,5 g (92% wyd. teor.) krystalicznego, jasnożółtego antrachinonu o temp. topn. 284—286°.

Uwagi

1. Synteza kwasu benzoilobenzoesowego, patrz str. 295.

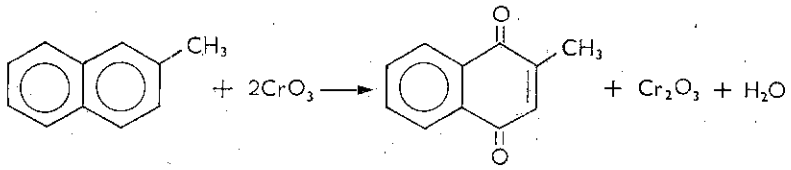
2. Do reakcji kondensacji konieczne jest zastosowanie stęż. 98% kwasu siarkowego. Użycie kwasu o mniejszym stężeniu, np. 96%, obniża znacznie wydajność reakcji. W razie braku 98% kwasu siarkowego można go przygotować w sposób podany na str. 231, uwaga 2.

3. Przemywanie wodą należy prowadzić do reakcji obojętnej na lakmus.

4. Opis sublimacji podano na str. 82. Produkt oczyszczony przez sublimację ma postać pryzmatycznych, żółtych kryształów.

Piśmiennictwo. *Cheronis N. D.:* Semimicro and Macro Organic Chemistry, New York 1947, str. 305.

4.6.3. 2-METYLO-1,4-NAFTOCHINON



Odczynniki		Aparatura	
Bezwodnik kwasu chromowego	50 g	Zlewka	600 ml
Kwas octowy lodowaty	185 ml	Wkraplacz	150 ml
β-Metylonaftalen	14,2 g	Lejek sitowy	
Metanol	40 ml	Kolba ssawkowa	
		Kolba stożkowa	100 ml

W zlewce poj. 600 ml rozpuszcza się 14,2 g (0,1 mola) β-metylonaftalenu w 150 ml kwasu octowego lodowatego (1). Do uzyskanego roztworu wkrapla się roztwór 50 g bezwodnika kwasu chromowego (2) w 35 ml wody z dodatkiem 35 ml kwasu octowego lodowatego (3), utrzymując temperaturę w granicach 55—60° (4).

W przypadku podwyższenia się temperatury, mieszaninę należy ochłodzić w wodzie z lodem lub przerwać dodawanie roztworu utleniającego. Po wkropleniu roztworu bezwodnika chromowego zawartość zlewki ogrzewa się przez 1 godz. na łaźni wodnej o temperaturze 85—90°.

Ciemnozieloną drobnoziarnistą zawiesinę rozcieńcza się wodą do około 580 ml, miesza dokładnie 5 minut (5) i odsącza na lejku sitowym. Osad przemywa się wodą (6) i jeszcze wilgotny rozpuszcza w 40 ml wrzącego metanolu, roztwór sączy na gorąco, oziębia i odsącza wykrystalizowany produkt na lejku sitowym (7).

Po wysuszeniu w ciemnym eksykatorze (8) nad kwasem siarkowym otrzymuje się 6,5—7,3 g (38—42% wyd. teor.) bezbarwnego 2-metylo-1,4-naftochinonu o temp. topn. 105—106° (9).

Uwagi

1. Bezwodnik kwasu chromowego jest bardzo higroskopijny. Należy ważyć szybko w naczyńkach wagowych lub kolbie stożkowej z dobrze dopasowanym korkiem.

2. Bezwodnik kwasu chromowego rozpuszcza się bardzo wolno w kwasie octowym i dlatego należy dodać kwas octowy dopiero po całkowitym rozpuszczeniu bezwodnika kwasu chromowego w wodzie.

3. Należy pracować pod wyciągiem.

4. Zawartość zlewki miesza się termometrem, co umożliwia jednoczesny odczyt temperatury.

5. Dokładne wymieszanie ułatwia skoagulowanie wydzielonego chinonu.

6. Przemywanie należy prowadzić do całkowitego usunięcia octanu chromowego.

7. Surowy 2-metylo-1,4-naftochinon można również oczyścić w następujący sposób: odsączony osad (może być wilgotny) rozpuszcza się w eterze i dekantuje znad nie rozpuszczonych zanieczyszczeń. Zdekantowany roztwór suszy się chlorkiem wapniowym lub siarczanem magnezowym i po odsączeniu wytrząsa przez kilka minut z węglem aktywnym. Następnie sączy się i oddestylowuje eter (rozpuszczalnik łatwopalny) do chwili wydzielenia pierwszych żółtych kryształów chinonu. Zawartość kolby chłodzi się w lodzie, odsącza wydzielony osad i przemywa eterem. Przez zagęszczenie przesączu eterowego można otrzymać dodatkową ilość chinonu. 2-Metylo-1,4-naftochinon można również oczyszczać przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem lub sublimację.

8. Substancję należy chronić od światła, ponieważ pod jego wpływem przechodzi w trudnorozpuszczalny polimer o słabo żółtym zabarwieniu.

9. 2-Metylo-1,4-naftochinon jest czynnikiem hemoragicznym, w działaniu zbliżonym do witaminy K, obniża bowiem zawartość protrombiny we krwi. Związek ten jest stosowany pod nazwą patentową „Menadion" lub w połączeniu z wodorosiarczynem sodowym.

Piśmiennictwo. *Fieser L. F.*: Experiments in Organic Chemistry, Boston 1955, str. 380.

4.7. CHLOROWCOPOCHODNE ALIFATYCZNE I AROMATYCZNE

4.7.1. JODOFORM

$$CH_3COCH_3 + 3KJ + 3NaOCl \rightarrow CHJ_3 + CH_3COONa + 2NaOH + 3KCl$$

Odczynniki		Aparatura	
Aceton cz.	0,8 g (1 ml)	Kolba kulista	150 ml
Jodek potasowy	3 g	Kolba stożkowa	50 ml
Podchloryn sodowy	1,5 g	Mikrosączek	
		Probówka ssawkowa	

Do roztworu 3 g jodku potasowego w 10 ml wody w kolbie kulistej poj. 150 ml, dodaje się 1 ml (0,8 g) acetonu. Następnie, energicznie mieszając dodaje się małymi porcjami 30 ml ok. 5% wodnego roztworu podchlorynu sodowego (1). Po zakończeniu wydzielania się żółtego osadu wstrząsa się jeszcze w ciągu kilku minut i pozostawia na dalsze 20 min. Osad odsącza się na mikrosączku (ryc. 91) i przemywa dokładnie wodą. Po wysuszeniu surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z 20 do 25 ml etanolu.

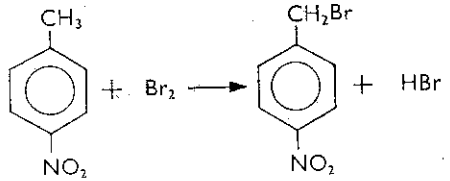
Otrzymuje się ok. 1,5 g (80% wyd. teor.) jodoformu w postaci żółtych kryształów o charakterystycznym zapachu i temp. topn. 117—119°.

Uwaga

1. Ok. 5% roztwór podchlorynu sodowego przyrządza się rozpuszczając 1,5 g podchlorynu w 28,5 ml wody.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London, 1956, str. 299.

4.7.2. BROMEK p-NITROBENZYLOWY



Odczynniki		Aparatura	
p-Nitrotoluen	30 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Brom	37 g	Mieszadło mechaniczne	
Ligroina	400 ml	z uszczelnieniem rtęciowym	
Węgiel aktywny		Chłodnica zwrotna	
		Urządzenie do odprowadzenia	
		bromowodoru	
		Wkraplacz	25 ml
		Kolba kulista	1000 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Kolba stożkowa	500 ml
		Łaźnia olejowa	
		Łaźnia elektryczna	

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę zwrotną z urządzeniem do odprowadzania bromowodoru (ryc. 17) oraz wkraplacz (1, 2), umieszcza się 30 g (0,22 mola) p-nitrotoluenu. Z kolei ogrzewa się w łaźni olejowej o temp. 145—150° jednocześnie mieszając i w tej temperaturze wkrapla w ciągu 1,5 godz. 37 g bromu (3).

Po wkropleniu bromu miesza się jeszcze 10 min. w tej samej temperaturze, chłodzi do około 90° (4) i przelewa otrzymaną mieszaninę do kolby kulistej zawierającej 400 ml gorącej ligroiny (5).

Po rozpuszczeniu dodaje się ostrożnie węgiel aktywny, ogrzewa na łaźni elektrycznej pod chłodnicą zwrotną w temp. wrzenia przez 10 min. i sączy na gorąco. Przesącz pozostawia się do krystalizacji w temperaturze pokojowej, odsącza wydzielony krystaliczny osad na lejku sitowym, przemywa dwukrotnie niewielką ilością zimnej ligroiny i suszy.

Otrzymuje się 28—31 g (59—66% wyd. teor.) bromku p-nitrobenzylowego o temp. topn. 97,5—99°.

Uwagi

1. Bromek p-nitrobenzylowy jest produktem silnie drażniącym błony śluzowe i naskórek. Wszystkie czynności należy więc wykonywać pod wyciągiem. Nie należy dotykać produktu ani jego roztworów, szczególnie trzeba wystrzegać się zatarcia oczu. Bromek p-nitrobenzylowy działa silnie łzawiąco!

W przypadku skażenia skóry zmywa się dane miejsce alkoholem.

2. Wylot wkraplacza powinien sięgać prawie dna kolby.

3. Po wkropleniu około połowy bromu zaczyna się obfite wydzielanie bromowodoru.

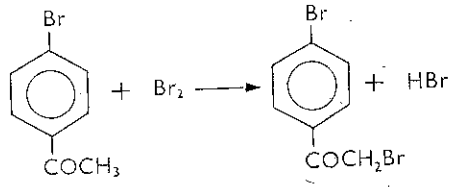
4. Temperatura zawartości kolby nie powinna przekraczać 90°, gdyby jednak po oziębieniu i przelaniu do ligroiny powstał osad, ogrzewa się do rozpuszczenia na łaźni elektrycznej.

5. Ligroinę można otrzymać przez destylację benzyny, zbierając frakcję o temp. wrz. 90—100°.

Z ok. 4,5 l benzyny można otrzymać 500 ml ligroiny.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. II, New York 1947, str. 443.

4.7.3. BROMEK p-BROMOFENACYLOWY



Odczynniki		Aparatura	
p-Bromoacetofenon	12 g	Kolba kulista szerokoszyjna	100 ml
Kwas octowy lodowaty	24 ml	Wkraplacz	25 ml
Brom	9,6 g	Rurka szklana	
Alkohol etylowy 50%	20 ml	Lejek sitowy	
Alkohol etylowy	100 ml	Kolba ssawkowa	
		2 kolby stożkowe	200 ml
		Chłodnica zwrotna	
		Lejek do sączenia na gorąco	

W kolbie kulistej poj. 100 ml umieszcza się roztwór 12 g (0,06 mola) p-bromoacetofenonu w 24 ml kwasu octowego lodowatego. Otwór kolby zamyka się korkiem, w którym umieszczony jest wkraplacz, termometr zanurzony w płynie oraz rurka szklana służąca do odprowadzania bromowodoru (1).

Następnie dodaje się powoli z wkraplacza, w ciągu około pół godziny, 9,6 g bromu, silnie wstrząsa kolbą i chłodzi tak, aby temperatura mieszaniny reagującej nie przekroczyła 20°. Po wkropleniu bromu kolbę chłodzi się w mieszaninie oziębiającej dla zapoczątkowania krystalizacji.

Surowy produkt odsącza się, przemywa 50% etanolem, suszy, a następnie krystalizuje z około 100 ml alkoholu etylowego.

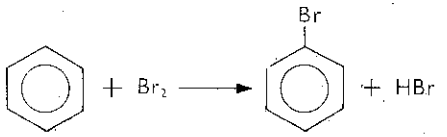
Otrzymuje się 11 g (65,6% wyd. teor.) bromku p-bromofenacylowego w postaci bezbarwnych igieł o temp. topn. 108—109°.

Uwaga

1. Ze względu na wydzielające się pary bromowodoru preparat należy wykonywać pod dobrym wyciągiem.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 835.

4.7.4. BROMOBENZEN



Odczynniki		Aparatura	
Benzen	15,6 g	Kolba kulista	100 ml
Żelazo (opiłki)	0,4 g	Nasadka dwuramienna	
Brom	27 g	Wkraplacz	25 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór 5%		Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy		Urządzenie do odprowadzania bromowodoru	
		2 rozdzielacze	100, 250—500 ml
		Zestaw do destylacji z parą wodną (kolba kulista, długoszyjna 500 ml — ryc. 83)	
		Zestaw do destylacji pod normalnym ciśnieniem (kolba destylacyjna 25 ml — ryc. 35)	
		Parownica (mała)	

Do kolby kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w nasadkę dwuramienną, wkraplacz i chłodnicę z urządzeniem odprowadzającym bromowodór (1), wprowadza się 15,6 g (0,2 mola) benzenu, 0,4 g opiłków żelaznych i, energicznie wstrząsając kolbą, 27 g bromu (2), z taką szybkością (w ciągu ok. 1 godz.), aby reakcja przebiegała łagodnie (3). Pod koniec wprowadzania bromu reakcja znacznie słabnie, ogrzewa się wtedy na lekko wrzącej łaźni wodnej, a po ukończeniu wkraplania — jeszcze kilka minut do zaniku par bromowodoru w chłodnicy.

Zawartość kolby przenosi się do rozdzielacza i przemywa równą objętością wody, 5% roztworem wodorotlenku sodowego do reakcji obojętnej (papierek lakmusowy), a następnie jeszcze raz wodą (4). Jasnobrunatną oleistą warstwę przenosi się do kolby kulistej długoszyjnej (poj. 500 ml) i poddaje destylacji z parą wodną. Destyluje oleisty, mleczny płyn, z którego po pewnym czasie wydziela się surowy bromobenzen.

Odbieralnik zmienia się, gdy w chłodnicy zaczynają się pojawiać bezbarwne kryształy (p-dwubromobenzen) i destyluje dalej aż do zaprzestania pojawiania się substancji stałej.

Pierwszą porcję destylatu przenosi się do rozdzielacza, oddziela dolną, olejową warstwę, suszy chlorkiem wapniowym, sączy i poddaje destylacji zbierając frakcję wrzącą w temp. 140—170°. Uzyskany produkt destyluje się ponownie zbierając frakcję w temp. 154—158°.

Otrzymuje się 18—20 g (57—64% wyd. teor.) bezbarwnej cieczy o nieprzyjemnym zapachu.

Gorącą nielotną pozostałość po pierwszej i drugiej destylacji bromobenzenu przenosi się na parownicę, po ochłodzeniu odsącza wydzielone kryształy i dokładnie odciska. Produkt łączy się z p-dwubromobenzenem, uzyskanym podczas destylacji z parą wodną i krystalizuje z etanolu, używając ok. 4 ml/1 g.

Otrzymuje się 1,6—2,4 g (3,4—5% wyd. teor.) bezbarwnych lśniących kryształów o temp. topn. 87—89°.

Uwagi

1. Odpowiedni zestaw przedstawia ryc. 17.

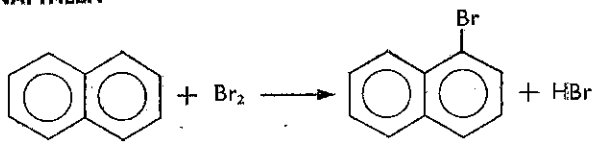
2. Pienienie i obfite wydzielanie bromowodoru wskazuje na rozpoczęcie reakcji. Gdy po wkropleniu 0,2 ml bromu reakcja nie rozpocznie się, należy ją zapoczątkować przez ogrzanie zawartości kolby na łaźni wodnej o temp. 50—60°.

3. Przy zbyt szybkim wkraplaniu bromu reakcja przebiega burzliwie, zawartość kolby silnie się rozgrzewa, a w chłodnicy pojawiają się krople bromu. Należy wówczas lekko chłodzić przez zanurzenie kolby w zimnej wodzie.

4. Jeżeli w wyniku ogrzewania bromowodór został całkowicie usunięty, można pominąć przemywanie bromobenzenu i zawartość kolby poddać od razu destylacji z parą wodną.

Piśmiennictwo. *Gattermann L., Wieland H.:* Preparatyka chemiczna organiczna (Ilustr. pol.), Kraków 1949, KTW, str. 108.

4.7.5. α-BROMONAFTALEN



Odczynniki		Aparatura	
Naftalen	43 g	Kolba trójszyjna	300 ml
Brom	53 g	Mieszadło mechaniczne	
Chloroform	40 g	z uszczelnieniem rtęciowym	
Wodorotlenek sodowy	2,5 g	Wkraplacz	50 ml
		Chłodnica zwrotna z urządzeniem do odprowadzania gazów (ryc.17)	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Zlewka	
		2 kolby stożkowe	250 ml
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 64 — kolba Claisena 100 ml)	

W kolbie trójszyjnej poj. 300 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz oraz chłodnicę zwrotną połączoną z urządzeniem do odprowadzania bromowodoru, umieszcza się roztwór 43 g (0,33 mola) naftalenu w 40 g chloroformu (1). Do roztworu ogrzewanego na łaźni wodnej wkrapla się, energicznie mieszając, 53 g bromu (2). Brom wprowadza się bardzo powoli, tak aby nie porywały go pary wydzielanego bromowodoru (3). Po wprowadzeniu bromu mieszaninę ogrzewa się dalej, aż do ustania wydzielania bromowodoru (4). Następnie dodaje się 2,5 g rozdrobnionego wodorotlenku sodowego i miesza, ogrzewając przez 4 godz. (5).

Po oddestylowaniu rozpuszczalnika z łaźni wodnej pozostałość wymraża się i odsącza nie przereagowany naftalen (6) na lejku sitowym. Przesącz przenosi się do kolby Claisena i poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (7). Frakcję główną zbiera się w temp. 132—138°/12 mm Hg. Przedgon zawiera znaczne ilości naftalenu, pogon — frakcja wyżej wrząca, zawiera głównie mieszaninę dwubromonaftalenów, które mogą być zebrane oddzielnie (8).

Otrzymana frakcja główna nie jest jeszcze zupełnie czysta, należy ją powtórnie wymrozić, co powoduje wydzielenie jeszcze pewnej ilości naftalenu. Po odsączeniu wydzielonego naftalenu przesącz poddaje się powtórnej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 132—135°/12 mm Hg.

Otrzymuje się ok. 36 g (50% wyd. teor.) α-bromonaftalenu o barwie żółtej z odcieniem zielonym. Tak otrzymany produkt jest dostatecznie czysty jako materiał wyjściowy do wielu celów, zawiera jednak jeszcze niewielką ilość naftalenu.

Uwagi

1. Zamiast chloroformu można użyć jako rozpuszczalnika czterochlorku węgla (24 g).

2. Rurka wkraplacza powinna sięgać poniżej poziomu płynu.

3. Wprowadzanie bromu trwa 8—10 godz.

4. Ogrzewanie trwa 1 2 godz.

5. Czynność ta ma na celu usunięcie zanieczyszczeń powodujących rozkład substancji podczas destylacji.

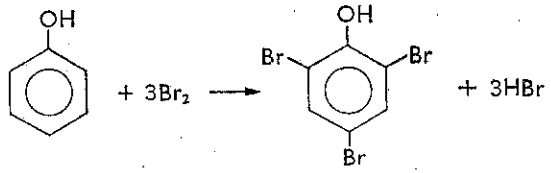
6. Wymrażanie w celu dokładnego wydzielenia naftalenu wymaga ok. 2 godz.

7. Celem uniknięcia strat po przelaniu surowego bromonaftalenu do kolby Claisena należy kolbę ssawkową przemyć kilkoma ml eteru i dołączyć ten roztwór do całości.

8. Destylacja surowego bromonaftalenu powinna być prowadzona pod opieką asystenta, ze względu na trudności spowodowane zatykaniem przewodów sublimującym naftalenem. W toku destylacji, szczególnie na początku i podczas zbierania frakcji głównej, należy stale ogrzewać miękkim płomieniem palnika rurkę zgęszczającą kolby Claisena i przewody prowadzące do odbieralników celem stopienia zestalającego się naftalenu.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 121.

4.7.6. TRÓJBROMOFENOL



Odczynniki		Aparatura	
Fenol	2 g	2 kolby stożkowe	50 ml
Brom	3,3 g	Wkraplacz	10 ml
Alkohol etylowy	10 ml	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie stożkowej poj. 50 ml rozpuszcza się 2 g fenolu w 20 ml wody i dodaje z wkraplacza 3,3 ml bromu, jednocześnie wstrząsając i chłodząc kolbę wodą.

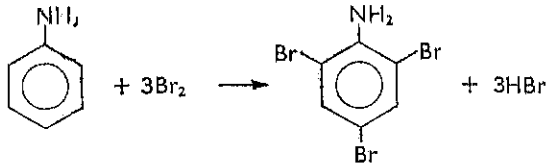
Po wkropleniu bromu mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej 15 min. w temperaturze 50—60°, a następnie chłodzi przez kilka godzin w zimnej wodzie. Wydzielony jasnożółty osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością zimnej wody i suszy.

W celu oczyszczenia rozpuszcza się surowy produkt w około 10 ml gorącego etanolu, sączy i wstrząsając dodaje gorącej wody do trwałego zmętnienia a następnie pozostawia na kilka godzin do krystalizacji. Wydzielony osad trójbromofenolu odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy.

Otrzymuje się 5—6 g (71—86% wyd. teor.) bezbarwnych igieł o charakterystycznym zapachu, temp. topn. 94—95°.

Piśmiennictwo. *Bobrański B.:* Preparatyka organicznych środków leczniczych, Warszawa 1953, PZWL, str. 109.

4.7.7. TRÓJBROMOANILINA



Odczynniki		Aparatura	
Anilina	2,5 g	Kolba stożkowa	100 ml
Kwas octowy lodowaty	20 g	Wkraplacz	25 ml
Brom	13,5 g	Zlewka	100 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie stożkowej poj. 100 ml, zaopatrzonej we wkraplacz, umieszcza się 2,5 g (0,026 mola) świeżo destylowanej aniliny (1) w 10 g (9,5 ml) lodowatego kwasu octowego. Następnie, wstrząsając i chłodząc w lodzie (2) dodaje się kroplami roztwór 13,5 g bromu w 10 g lodowatego kwasu octowego (3).

Żółto zabarwioną mieszaninę (4) wylewa się do zlewki poj. 100 ml zawierającej ok. 30 ml wody, osad odsącza na lejku sitowym, dokładnie przemywa wodą, odciska i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się 8,4—8,8 g (95—100% wyd. teor.) produktu o temp. topn. 119—120°. W celu oczyszczenia można przeprowadzić krystalizację z metanolu lub etanolu.

Uwagi

1. Techniczną anilinę destyluje się z dodatkiem pyłu cynkowego, zbierając frakcję wrzącą w temp. 183—184°.

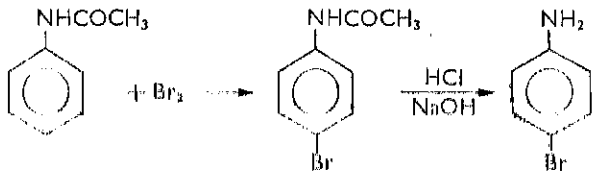
2. Chłodzenie jest konieczne, ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna. Ze względu na wydzielający się bromowodór, reakcję należy prowadzić pod wyciągiem.

3. Przy pracy z bromem należy zachować dużą ostrożność! Brom powoduje uczulenia i silne oparzenia skóry.

4. Należy unikać większego nadmiaru bromu, gdyż w tym przypadku otrzymuje się produkt zabarwiony i trudny do oczyszczenia.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Elementary Practical Organic Chemistry, London 1958, str. 245.

4.7.8. p-BROMOACETANILID I p-BROMOANILINA



p-Bromoacetanilid

Odczynniki		Aparatura	
Anilid kwasu octowego	13,5 g	Ø kolby stożkowe: 50 ml, 2×200 ml, 300 ml	
Kwas octowy lodowaty	70 ml	Wkraplacz	50 ml
Brom	17 g (5,3 ml)	Zlewka	800 ml
Wodorosiarczyn sodowy		Lejek sitowy	
Alkohol metylowy		Kolba ssawkowa	
lub etylowy		Chłodnica zwrotna	

W kolbie stożkowej poj. 300 ml rozpuszcza się 13,5 g (0,1 mola) dobrze rozdrobnionego anilidu octowego w 45 ml kwasu octowego lodowatego. Następnie, przy chłodzeniu zimną wodą, dodaje się powoli z wkraplacza, umieszczonego nad kolbą, roztwór 17 g bromu w 25 ml kwasu octowego lodowatego (1) przy jednoczesnym wstrząsaniu. Po zakończeniu wkraplania roztwór powinien mieć zabarwienie pomarańczowe (spowodowane małym nadmiarem bromu), a produkt reakcji zazwyczaj częściowo krystalizuje.

Mieszaninę pozostawia się w temp. pokojowej na 0,5 godz., wstrząsając co pewien czas, a następnie wylewa, energicznie mieszając, do 400 ml wody i kolbę popłukuje 100 ml wody (2). Wydzielony krystaliczny osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa starannie zimną wodą, dokładnie odciska, suszy i krystalizuje z alkoholu metylowego lub etylowego.

Otrzymuje się 18 g p-bromoacetanilidu w postaci bezbarwnych kryształów o temp. topn. 166—167°.

Uwagi

1. Reakcję należy prowadzić pod wyciągiem.
2. W przypadku gdy po wylaniu do wody utrzymuje się intensywne pomarańczowe zabarwienie, należy dodać roztworu wodorosiarczynu sodowego w ilości ściśle potrzebnej do uzyskania odbarwienia.

p-Bromoanilina

Odczynniki		Aparatura	
p-Bromoacetanilid	18 g	Kolba kulista	500 ml
Alkohol etylowy	35 ml	Chłodnica zwrotna	
Kwas solny stęż.	22 ml	Wkraplacz	25 ml
Wodorotlenek sodowy,		Chłodnica Liebiga	
roztwór 5%		Zlewka	600 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się 18 g p-bromoacetanilidu w 35 ml wrzącego alkoholu. Następnie do wrzącego roztworu wprowadza się powoli z wkraplacza przez górny wylot chłodnicy 22 ml stęż. kwasu solnego. Zawartość kolby ogrzewa się w dalszym ciągu w temp. wrzenia przez 30—40 min. (1), rozcieńcza 150 ml wody, usuwa chłodnicę zwrotną i łączy kolbę z chłodnicą Liebiga za pomocą szerokiej rurki.

Mieszaninę destyluje się ogrzewając kolbę w łaźni powietrznej lub na siatce azbestowej i zbiera 100 ml destylatu (2). Roztwór pozostały w kolbie, zawierający chlorowodorek p-bromoaniliny, wylewa się do 100 ml wody z lodem i energicznie mieszając, dodaje 5% roztwór wodorotlenku sodowego do reakcji słabo alkalicznej. p-Bromoanilina wydziela się w postaci oleju, który krystalizuje po pewnym czasie. Wydzielone kryształy odsącza się, przemywa wodą, suszy na powietrzu.

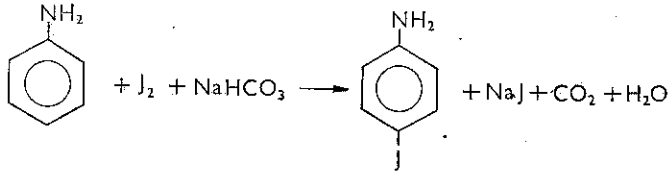
Otrzymuje się 12—13,7 g (70—80% wyd. teor.) produktu o temp. topn. 65—66° (3).

Uwagi

1. Pobrana próbka roztworu po rozcieńczeniu wodą powinna pozostać klarowna.
2. Destylat zawiera octan etylu, alkohol etylowy i wodę.
3. Krystalizacja z rozcieńczonego alkoholu powoduje znaczne straty i na ogół nie jest konieczna.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 590.

4.7.9. p-JODOANILINA



Odczynniki		Aparatura	
Anilina	9,3 g	2 zlewki	100—150 ml, 250 ml
Wodorowęglan sodowy	12,6 g	Mieszadło mechaniczne	
Jod	21,5 g	Lejek sitowy	
Eter naftowy	164 ml	Kolba ssawkowa	
		Kolba kulista	250 ml
		Chłodnica zwrotna	

W zlewce poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się 9,3 g (0,1 mola) aniliny, 12,6 g wodorowęglanu sodowego, 90 ml wody i obniża temperaturę mieszaniny do 12—15° przez dodanie niewielkiej ilości drobno potłuczonego lodu. Następnie wprowadza się, przy jednoczesnym mechanicznym mieszaniu, 21,5 g sproszkowanego przesublimowanego jodu w porcjach 1—1,5 g w odstępie 2—3 min., co trwa około 0,5 godz. Mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 20—30 min.; reakcję należy uznać za zakończoną, gdy w roztworze zaniknie barwa wolnego jodu.

Wydzieloną surową p-jodoanilinę odsącza się na lejku sitowym, odciska dokładnie i suszy na powietrzu. Przesącz wodny może służyć do zre-

generowania jodu (1). Surowy produkt umieszcza się w kolbie kulistej poj. 250 ml zaopatrzonej w długą chłodnicę zwrotną, dodaje 82 ml eteru naftowego (t. wrz. 60—80°) i ogrzewa przy częstym wstrząsaniu na łaźni wodnej o temp. 75—80°. Po około 15 minutach dekantuje się powoli klarowny, gorący roztwór do zlewki umieszczonej w mieszaninie oziębiającej (lód i sól).

p-Jodoanilina krystalizuje bardzo szybko w postaci prawie bezbarwnych igieł, które odsącza się i suszy na powietrzu. Ekstrakcję w podany powyżej sposób należy wykonać co najmniej dwukrotnie (2).

Otrzymuje się 10—14 g (45,7—64% wyd. teor.) p-jodoaniliny o temp. topn. 65—67°.

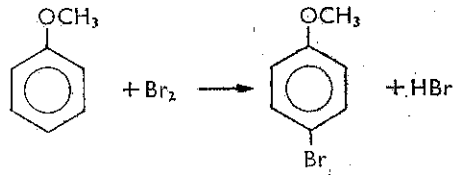
Uwagi

1. W tym celu do przesączu zawierającego jodek sodowy dodaje się 8,4 ml stęż. kwasu siarkowego, roztwór 16,4 g dwuchromianu sodowego w 16,4 ml wody i pozostawia do całkowitego wytrącenia się jodu. Roztwór zlewa się, a osad przemywa trzy razy wodą przez dekantację, sączy i pozostawia do wysuszenia. Otrzymuje się około 12,6 g surowego jodu.

2. Jeżeli po drugiej ekstrakcji pozostanie w kolbie duża jeszcze ilość nie rozpuszczonej substancji organicznej, ekstrakcję należy powtórzyć po raz trzeci. Jeżeli p-jodoanilina po drugiej i trzeciej ekstrakcji jest zabarwiona, należy dodać eteru naftowego i niewielką ilość węgla aktywnego a następnie ogrzać krótko do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i sączyć na gorąco (zachować ostrożność, rozpuszczalnik łatwopalny!).

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 659.

4.7.10. p-BROMOANIZOL



Odczynniki		Aparatura	
Anizol	10,8 g	Kolba kulista	50 ml
Brom	16 g	Nasadka dwuramienna	
Eter	50 ml	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 10%		Urządzenie do odprowadzania bromowodoru	
Chlorek wapniowy bezw.		Wkraplacz	10 ml
		Rozdzielacz	100 ml
		2 kolby stożkowe	100 ml
		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 25 ml — ryc. 64)	

Do kolby kulistej poj. 50 ml połączonej z nasadką dwuramienną, zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną z urządzeniem do odprowadzania bromowodoru (ryc. 17) i wkraplacz, wprowadza się 10,8 g (0,1 mola) anizolu. Następnie, utrzymując anizol w lekkim wrzeniu, wkrapla się 16 g bromu z taką szybkością, aby po przerwaniu wkraplania barwa bromu znikała w ciągu kilku sek. (1).

Po dodaniu bromu ogrzewa się jeszcze 15 min., po czym zawartość kolby chłodzi i dodaje 50 ml eteru. Utworzony roztwór eterowy przenosi się do rozdzielacza, przemywa 10% roztworem wodorotlenku sodowego, wodą i suszy chlorkiem wapniowym.

Po przesączeniu oddestylowuje się eter z łaźni elektrycznej (zestaw ryc. 39), a pozostałość destyluje pod zmn. ciśn. zbierając frakcję wrzącą w temp. 108—110°/15 mm Hg lub 112—114°/18 mm Hg.

Otrzymuje się 11,2 g (60% wyd. teor.) produktu o przyjemnym, charakterystycznym zapachu, temp. wrz. 215—216°.

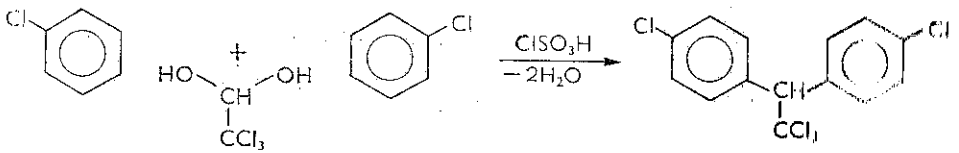
Uwaga

1. Zanikanie barwy bromu obserwuje się w fazie gazowej nad wrzącym roztworem.

Piśmiennictwo. Preparatyka organiczna, Praca zbiorowa, Warszawa 1954, PWT, str. 235.

4.7.11. CHLOROFENOTOKS
(DDT; Dwuchlorodwufenylotrójchloroetan)

Metoda 1



Odczynniki		Aparatura	
Wodzian chloralu kryst.	8,3 g	Kolba trójszyjna	100 ml
Chlorobenzen	12,4 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem	
Kwas chlorosulfonowy	12,8 g	rtęciowym	
Etanol	80 ml	Nasadka dwuramienna	
Węglan sodowy, roztwór 2%	30 ml	Wkraplacz	25 ml
		Urządzenie do odprowadzania chlorowodoru	
		Zlewka	200 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Kolba stożkowa	100 ml
		Moździerz porcelanowy	
		Chłodnica zwrotna	

Kolbę trójszyjną poj. 100 ml zaopatruje się w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, termometr i nasadkę dwuramienną. W jed-

nym ramieniu nasadki należy umieścić wkraplacz, a w drugim — urządzenie do odprowadzania chlorowodoru (1) (por. ryc. 17).

Do kolby wprowadza się 8,3 g (0,05 mola) krystalicznego wodzianu chloralu oraz 12,4 g chlorobenzenu, po czym ogrzewa zawartość kolby, mieszając, na łaźni wodnej do rozpuszczenia wodzianu. Uzyskany roztwór chłodzi się w łaźni oziębiającej do temp. —10° i wkrapla, w dalszym ciągu mieszając, powoli, w ciągu 2 godz. 12,8 g kwasu chlorosulfonowego (2). Następnie miesza się jeszcze przez 3 godz. utrzymując temperaturę: w ciągu pierwszej godziny 0°, w ciągu drugiej 10° i trzeciej 20°. Po tym czasie pozostawia się produkt reakcji w temperaturze pokojowej przez 15—18 godz. Następnie zawartość kolby wylewa się do zlewki zawierającej 10 g drobno potłuczonego lodu i miesza z 40 g lodowatej wody.

Osad odsącza się na lejku sitowym wyłożonym potrójną warstwą bibuły (3) i przemywa kilkanaście razy zimną wodą (4). Odsączony produkt przenosi się do kolby stożkowej (poj. 100 ml), dodaje 30 ml 2% roztworu węglanu sodowego, wstrząsa 10—15 min. (5), odsącza na lejku sitowym i przemywa zimną wodą do reakcji obojętnej (6).

Osad rozciera się następnie w moździerzu porcelanowym z niewielką ilością etanolu (10—20 ml), odsącza, dokładnie odciska i suszy w temp. 70°. Otrzymuje się ok. 10—12 g surowego produktu, który oczyszcza się przez krystalizację z ok. 60 ml etanolu.

Uzyskuje się 7,8—8,8 g (44—50% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego (długie igły) chlorofenotoksu o temp. topn. 107—108°.

Uwagi

1. Zestaw należy umieścić pod wyciągiem.

2. Wszystkie czynności z kwasem chlorosulfonowym należy wykonywać bardzo ostrożnie, zwracając szczególną uwagę na dokładne wysuszenie naczyń. Reakcja kwasu chlorosulfonowego z wodą jest egzotermiczna i zachodzi bardzo gwałtownie, a oparzenia wywołane kwasem chlorosulfonowym są bardzo trudne do wyleczenia.

3. Pojedyncza, a nawet podwójna warstwa bibuły może ulec zniszczeniu pod działaniem stęż. kwasu siarkowego i osad wtedy znajdzie się w przesączu.

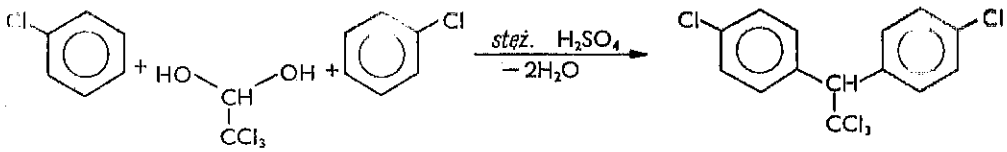
4. Przemywa się 10—15-krotnie.

5. Pozostawienie produktu przez dłuższy czas (2—3 godz.) w roztworze węglanu sodowego ułatwia rozdrobnienie grudkowatego, surowego osadu DDT.

6. Po dokładnym odciągnięciu wody pozostawia się produkt na lejku i przepuszcza strumień powietrza w ciągu 15—20 min.

Piśmiennictwo. *Cook W. A., Cook K. H.: Rueggeberg W.H.C.:* Ind. Eng. Chem. 39, 868 (1947); Chem. Abs. 41, 5491 (1947).

Metoda 2



Odczynniki		Aparatura	
Wodzian chloralu kryst.	8,5 g	Kolba kulista długoszyjna	250 ml
Chlorobenzen	11,5 ml	3 kolby stożkowe	100, 2×250 ml
Kwas siarkowy stęż. (c. wł. 1,83)	90 ml	Lejek sitowy	
Węglan sodowy	0,5 g	Kolba ssawkowa	
Etanol	70 ml		

W kolbie kulistej poj. 250 ml umieszcza się 8,5 g (0,05 mola) krystalicznego wodzianu chloralu oraz 11,5 ml chlorobenzenu i ogrzewa na łaźni wodnej w temp. 70° do rozpuszczenia wodzianu chloralu (ok. 15 min.). Kolbę zamyka się korkiem gumowym i wstrząsa co pewien czas (1). Po całkowitym rozpuszczeniu krystalicznego osadu, a następnie po ochłodzeniu roztworu do temperatury pokojowej, wlewa się ostrożnie 90 ml stęż. kwasu siarkowego (2) i po zakorkowaniu wytrząsa energicznie 1—2 godz. (3). W tym czasie powstają dwie warstwy: górna, zestalona, zawiera produkt reakcji.

Obie warstwy wlewa się do 1 litra wody i pozostawia przez 30 min., następnie odsącza osad na lejku sitowym wyłożonym potrójną warstwą bibuły (4) i przemywa kilkanaście razy bieżącą wodą (5). Osad przenosi się do kolby stożkowej poj. 100 ml, dodaje 25 ml 2% roztworu węglanu sodowego, wytrząsa przez 10—15 min. (6), po czym odsącza ponownie na lejku sitowym i przemywa kilkakrotnie wodą bieżącą, a następnie destylowaną do reakcji obojętnej (7).

Osad rozciera się w moździerzu porcelanowym z niewielką ilością etanolu (10—20 ml), dokładnie odsącza i suszy w temp. 70°. Surowy produkt (ok. 9 g) oczyszcza się przez krystalizację z 50 ml etanolu.

Otrzymuje się ok. 6,6 g (36% wyd. teor.) chlorofenotoksu w postaci bezbarwnych, długich igieł o temp. topn. 107—108°.

Uwagi

1. Wstrząsanie ułatwia i znacznie przyśpiesza rozpuszczanie się wodzianu chloralu.

2. Stężenie kwasu siarkowego w reakcji kondensacji odgrywa zasadniczą rolę. Konieczne jest zastosowanie stęż. (98%) kwasu siarkowego, użycie kwasu o mniejszym stężeniu, np. 97,5%, obniża wydajność reakcji.

Jeśli brak jest stężonego, 98% kwasu siarkowego, można go przygotować z posiadanego kwasu i oleum (kwas siarkowy dymiący) wg podanych poniżej obliczeń dla kwasu siarkowego 89% i 25% oleum, użytych przykładowo: 11 g wody zawarte w 100 g 89% kwasu należy związać za pomocą oleum na podstawie obliczenia:

$H_2O + SO_3 \longrightarrow H_2SO_4$
18 80
11 49

25% oleum zawiera w 100 g 25 g SO_3, stąd 49 g SO_3 będzie znajdowało się w 196 g oleum.

Kwas siarkowy 100% uzyska się przez zmieszanie:

100 g H_2SO_4 89% + 196 g 25% oleum = 296 g H_2SO_4 (100%)

Dla uzyskania 98% H_2SO_4 należy na każde 98 g 100% kwasu użyć 2 g H_2O, czyli na 296 g 100% kwasu — 6 g H_2O.

Kwas siarkowy 98% otrzymuje się więc przez zmieszanie:

100 g H_2SO_4 89%
196 g oleum 25%
6 g H_2O

3. Najlepiej jest stosować wytrząsanie mechaniczne, w razie braku wytrząsarki można wytrząsać ręcznie.

4. Potrójna warstwa bibuły zabezpiecza przed niszczącym działaniem kwasu siarkowego.

5. Przemywa się 10—15-krotnie.

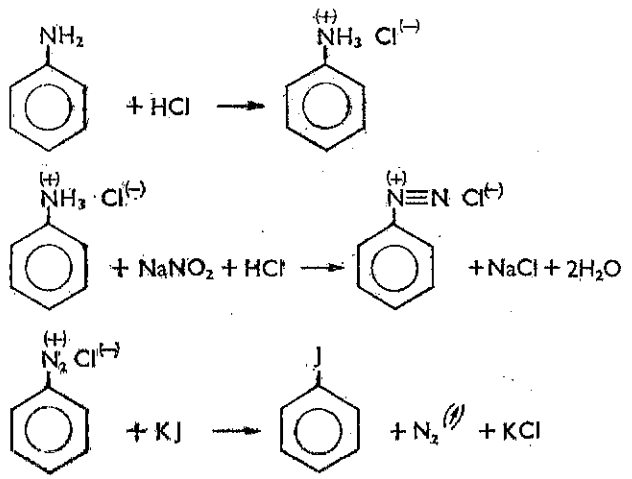
6. Pozostawienie produktu przez dłuższy czas (2—3 godz.) w roztworze węglanu sodowego, ułatwia rozdrobnienie grudkowatego osadu surowego DDT.

7. Po dokładnym odciągnięciu wody pozostawia się produkt na lejku i przepuszcza strumień powietrza w ciągu 15—20 min.

Piśmiennictwo. *Ginsburg J. M.*: Science 108, 339 (1948).

4.0. ZWIĄZKI DWUAZONIOWE, PRZEMIANY. BARWNIKI

4.0.1. JODOBENZEN



Odczynniki		Aparatura	
Anilina	20 g	Kolba stożkowa szerokoszyjna	500 ml
Kwas solny stęż. (c. wł. 1,19)	55 ml	Zlewka	250 ml
Azotyn sodowy	15,6 g	Wkraplacz	100 ml
Chlorek wapniowy bezw.		Zestaw do destylacji z parą wodną (ryc. 63)	
Jodek potasowy	35,8 g	Rozdzielacz	
		Kolba stożkowa	50 ml
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 64 — kolba Claisena 50 ml)	

W kolbie stożkowej szerokoszyjnej poj. 500 ml rozpuszcza się 20 g (0,21 mola) świeżo destylowanej aniliny (1) w 110 ml rozcieńczonego kwasu solnego (1 : 1) z dodatkiem 55 g drobno potłuczonego lodu. Kolbę umieszcza się w łaźni oziębiającej i roztwór miesza termometrem, aż temperatura obniży się do 0° —2°. Po osiągnięciu tej temperatury wkrapla się, mieszając, ochłodzony do temp. 0° roztwór 15,6 g azotynu sodowego w 80 ml wody (2) z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reagującej nie przekroczyła +5° (reakcja egzotermiczna). Ostatnie 10 ml roztworu azotynu sodowego dodaje się wolniej (po ok. 5—10 kropli) sprawdzając zakończenie reakcji dwuazowania papierkiem jodoskrobiowym (3).

Do otrzymanego zimnego roztworu chlorku benzenodwuazoniowego dodaje się powoli, mieszając, roztwór 35,8 g jodku potasowego w 40 ml wody. Reakcja przebiega z wydzielaniem azotu. Mieszaninę reagującą pozostawia się na ok. 12 godzin w temp. pokojowej, po czym ogrzewa ostrożnie na wrzącej łaźni wodnej, aż do zakończenia wydzielania się pęcherzyków gazu.

Po ochłodzeniu na dnie kolby wydziela się oleista warstwa (4). Warstwę wodną dekantuje się ostrożnie dopiero po wyraźnym oddzieleniu się dolnej, oleistej warstwy jodobenzenu. Oleistą warstwę alkalizuje się 20% roztworem wodorotlenku sodowego (papierek lakmusowy) (5) i bezpośrednio destyluje z parą wodną aż do uzyskania klarownego destylatu.

Destylat przenosi się do rozdzielacza i dokładnie oddziela dolną, oleistą warstwę jodobenzenu (6), suszy chlorkiem wapniowym lub skrzaczanem magnezowym, po czym odsącza od środka suszącego i oczyszcza przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 77—78°/20 mm Hg lub 63—64°/8 mm Hg.

Otrzymuje się 32—33 g (74—76% wyd. teor.) czystego jodobenzenu w postaci jasnożółtej cieczy o swoistym zapachu, ciemniejącej pod wpływem światła.

Uwagi

1. Anilina powinna być świeżo destylowana znad pyłu cynkowego (temp. wrz. 183—185°).

2. Wskazane jest wkraplanie azotynu sodowego z wkraplacza, którego wylot zanurzony jest w mieszaninie reagującej. Zapobiega to strace

kwasu azotawego, spowodowanej jego rozkładem do tlenków azotu na powierzchni cieczy.

3. Próbę wykonuje się w następujący sposób: kroplę dwuazowanego roztworu (2—3 min. po dodaniu ostatniej porcji azotynu sodowego) umieszcza się na szkiełku zegarkowym, rozcieńcza ok. 3 kroplami wody i po rozmieszaniu przenosi kroplę płynu na uprzednio zwilżony wodą papierek jodoskrobiowy. Natychmiastowe pojawienie się niebieskiego zabarwienia wskazuje na koniec reakcji dwuazowania. Roztwór dwuazowany powinien mieć odczyn kwaśny (papierek Kongo lub uniwersalny).

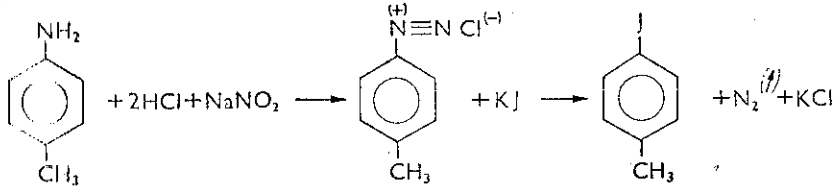
4. Jeżeli w mieszaninie reagującej znajduje się nadmiar kwasu azotawego, powoduje on wydzielanie się wolnego jodu. Oleista warstwa jodobenzenu przybiera wówczas zabarwienie brunatne.

5. Alkalizowanie mieszaniny ma za zadanie przeprowadzenie fenolu, tworzącego się ubocznie w niewielkiej ilości, w fenolan sodowy.

6. Jeżeli warstwa jodobenzenu jest zabarwiona brunatno, wytrząsa się ją z 5% roztworem tiosiarczanu lub wodorosiarczynu sodowego, do uzyskania jasnożółtego produktu.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.* Preparatyka organiczna, (tłum. pol.) Warszawa 1964, WNT, str. 609; Organic Syntheses, Coll. Vol. II, New York 1947, str. 351.

4.8.2. p-JODOTOLUEN



Odczynniki

p-Toluidyna	21,5 g
Kwas solny stęż. (c.wł. 1,19)	60 g
Azotyn sodowy	15 g
Jodek potasowy	35 g
Wodorosiarczyn sodowy	2 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 10%	
Alkohol etylowy	

Aparatura

Kolba trójszyjna	750 ml
Mieszadło mechaniczne	
Wkraplacz	50 ml
Zestaw do destylacji z parą wodną	
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	

W kolbie trójszyjnej poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr, umieszcza się 21,5 g (0,2 mola) p-toluidyny, 60 ml stęż. kwasu solnego i 60 g wody (1). Uzyskany roztwór oziębia się w mieszaninie lodu i soli do temp. 0° (2), a następnie wkrapla powoli roztwór 15 g azotynu sodowego w 37 ml wody, jednocześnie energicznie mieszając i utrzymując temp. w granicach 0° do 5° (3).

Do uzyskanego roztworu soli dwuazoniowej dodaje się stopniowo, w dalszym ciągu mieszając, roztworu 35 g jodku potasowego w 35 ml wody i pozostawia przez 1 godz. w temperaturze pokojowej. Następnie

ogrzewa się ostrożnie w łaźni wodnej o temp. 50—60°, do zaprzestania wydzielania azotu.

Zawartość kolby oziębia się i dekantuje jasnobrunatny roztwór znad ciemnobrunatnego oleju. Do oleju dodaje się 2 g wodorosiarczynu sodowego, dokładnie miesza, alkalizuje 10% roztworem wodorotlenku sodowego (4) i mieszaninę poddaje destylacji z parą wodną (ryc. 83). p-Jodotoluen destyluje w postacji jasnożółtego oleju, łatwo zestalającego się po ochłodzeniu. Surowy produkt odsącza się na lejku sitowym, dobrze odciska i krystalizuje z niewielkiej ilości alkoholu etylowego.

Otrzymuje się 16—20 g (36,7—46% wyd. teor.) bezbarwnego krystalicznego (płytki) produktu o temp. topn. 34—35°.

Uwagi

1. Jeżeli p-toluidyna nie rozpuści się w podanej ilości kwaśnego roztworu, należy zawartość kolby lekko ogrzać lub dodać kilka mililitrów wody.

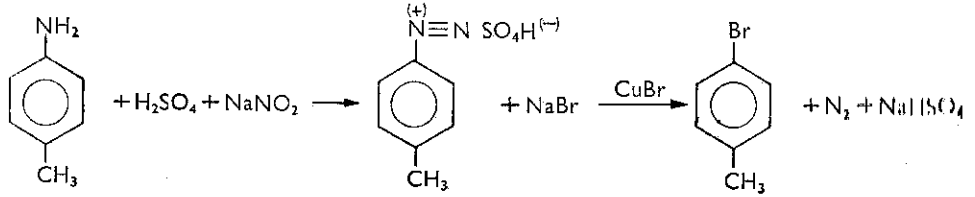
2. Przy oziębianiu może wytrącić się drobnokrystaliczny osad chlorowodorku p-toluidyny, który podczas reakcji dwuazowania ulega rozpuszczeniu.

3. Zakończenie reakcji należy sprawdzić papierkiem jodoskrobiowym (por. str. 234, uwaga 3).

4. Wodorosiarczyn sodowy dodaje się w celu usunięcia ciemnego zabarwienia — niekiedy konieczne jest łagodne ogrzewanie. Wodorotlenek sodowy dodaje się dla związania powstającego ubocznie w niewielkiej ilości p-krezolu.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 611.

4.8.3. p-BROMOTOLUEN



Odczynniki

Siarczan miedziowy kryst.	12,6 g
Miedź (wiórki)	4 g
Bromek sodowy	38 g
Kwas siarkowy stęż.	27 ml
p-Toluidyna	21,4 g
Azotyn sodowy	14 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 20%	
Kwas siarkowy 20%	
Siarczan sodowy bezw.	

Aparatura

Zestaw do destylacji z parą wodną (kolba kulista długoszyjna 1 l, wkraplacz 25 ml)	
Chłodnica zwrotna	
Rozdzielacz	
Kolba stożkowa	50 ml
Zestaw do destylacji pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym (kolba destylacyjna lub Claisena 50 ml)	

Roztwór bromku miedziawego (A)

Do kolby kulistej długoszyjnej poj. 1 l (stanowiącej część składową przygotowanego zestawu do destylacji z parą wodną; ryc. 83) wprowadza się 12,6 g kryst. siarczanu miedziowego, 4 g wiórków miedzianych, 38 g bromku sodowego, 200 ml wody i 3 ml stęż. kwasu siarkowego.

Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i ogrzewa w temp. wrzenia 2—3 godz. do zmiany zabarwienia mieszaniny z niebieskiego na żółte (1).

Roztwór siarczanu p-tolilodwuazoniowego (B)

W kolbie stożkowej poj. 500 ml umieszcza się 21,4 g (0,2 mola) p-toluidyny, 200 ml wody i przy jednoczesnym mieszaniu dodaje ostrożnie 24 ml stęż. kwasu siarkowego (2). Roztwór chłodzi się w lodzie z solą do temp. 0° i w dalszym ciągu mieszając (3), wkrapla roztwór 14 g azotynu sodowego w 25 ml wody utrzymując temperaturę poniżej 10°. Zakończenie reakcji dwuazowania należy sprawdzić za pomocą papierka jodoskrobiowego (str. 234, uwaga 3).

Kolbę z rotworem A łączy się z zestawem do destylacji z parą wodną, roztwór ogrzewa do wrzenia i przepuszczając silny strumień pary wkrapla stopniowo w ciągu 20—30 min. roztwór B (4). Destylację prowadzi się do zaniku w chłodnicy oleistych kropli substancji organicznej.

Uzyskany destylat przenosi się do rozdzielacza, alkalizuje 20% roztworem wodorotlenku sodowego (5) i oddziela dolną warstwę (6), którą następnie przemywa się rozc. kwasem siarkowym i wodą, dokładnie oddziela i suszy Na_2SO_4. Po wysuszeniu surowy produkt destyluje się pod normalnym, względnie zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję w temp. 183—185° lub 81—83°/24 mm Hg.

Otrzymuje się 17—20,5 g (50—60% wyd. teor.) jasnożółtego, łatwo krzepnącego związku o temp. topn. 26—27°.

Uwagi

1. W przypadku jeżeli utrzymuje się zabarwienie niebieskie należy dodać niewielką ilość wodorosiarczynu sodowego (dokończenie uwodornienia).

2. Jeżeli w tym czasie p-toluidyna nie ulegnie rozpuszczeniu, należy mieszaninę ogrzać.

3. Mieszanie ma na celu otrzymanie siarczanu p-toluidyny w postaci drobnokrystalicznej.

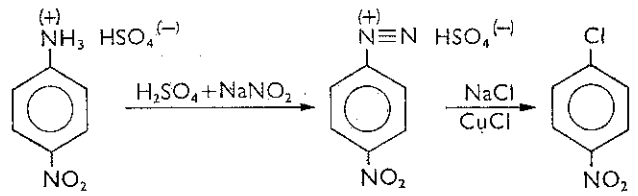
4. Dla uniknięcia rozkładu związku dwuazoniowego należy umieścić we wkraplaczu tylko niewielką ilość roztworu B, natomiast resztę pozostawić w mieszaninie oziębiającej i wprowadzać do wkraplacza dopiero po wyczerpaniu jego poprzedniej zawartości.

5. Alkalizowanie ma na celu związanie powstałego jako produkt uboczny p-krezolu.

6. Dodanie niewielkiej ilości eteru ułatwia rozdzielenie warstw.

Piśmiennictwo. *Lieb H., Nehdnger W.:* Preparatyka organiczna na skalę półmikro. (Tłum. pol.), Warszawa 1966, PWN, str. 174.

4.8.4. p-NITROCHLOROBENZEN



Odczynniki		Aparatura	
p-Nitroanilina	14 g	2 kolby stożkowe	300 ml
Kwas siarkowy stęż.	23 g	Kolba kulista	1000 ml
Etanol	30 ml	Wkraplacz	50 ml
Opiłki miedziane	14 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Azotyn sodowy	7,5 g	Lejek sitowy	
Siarczan miedziowy	26 g	Kolba ssawkowa	
Chlorek sodowy	12 g		
Kwas solny stęż.	120 g		

Roztwór chlorku miedziawego

W kolbie stożkowej poj. 300 ml rozpuszcza się 26 g siarczanu miedziowego i 12 g chlorku sodowego w 50 ml wody, roztwór ogrzewa do wrzenia, dodaje 80 ml stęż. kwasu solnego i 14 g drobnych wiórków miedzianych. Zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze wrzenia, często mieszając, aż do odbarwienia roztworu.

Równocześnie waży się drugą kolbę stożkową poj. 300 ml ze szczelnym korkiem, usuwa z niej powietrze przepuszczając strumień gazu świetlnego i dokładnie zamyka. Przygotowany uprzednio roztwór chlorku miedziawego przelewa się szybko do zważonej kolby i po natychmiastowym zakorkowaniu ponownie waży.

Zawartość, obliczoną z różnicy wag, dopełnia się do 204 g stęż. kwasem solnym i szybko zamyka kolbę. Po wychłodzeniu w lodzie roztwór używa się do reakcji.

p-Nitrochlorobenzen (reakcja Sandmeyera)

W kolbie kulistej poj. 1000 ml umieszcza się 23 g stęż. kwasu siarkowego w 25 ml wody, chłodzi do temp. 5° i dodaje, przy jednoczesnym mieszaniu, 14 g (0,1 mola) sproszkowanej p-nitroaniliny. Następnie oziębia się zawartość kolby przez dodanie 100 g drobno potłuczonego lodu i mieszając, dwuazuje w temp. 0—5° roztworem 7,5 g azotynu sodowego w 25 ml wody, kontrolując zakończenie reakcji dwuazowania papierkiem jodoskrobiowym (por. próba str. 234) (1).

Do uzyskanego roztworu soli dwuazoniowej dodaje się powoli, intensywnie mieszając, zimny roztwór chlorku miedziawego. Temperatura

reakcji nie powinna przekraczać 40°. Mieszanie kontynuuje się do zaprzestania wydzielania azotu (2). Otrzymaną mieszaninę destyluje się następnie z parą wodną (zestaw, ryc. 83) aż do uzyskania klarownego destylatu (3). Wydzielony po oziębieniu krystaliczny osad odsącza się na lejku sitowym i oczyszcza przez krystalizację z etanolu.

Otrzymuje się ok. 12 g (75% wyd. teor.) krystalicznego, jasnożółtego p-nitrochlorobenzenu o temp. topn. 82—83° (4).

Uwagi

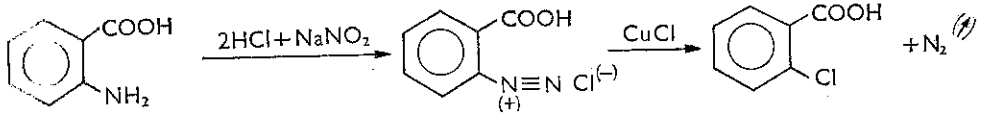
1. Po zakończeniu reakcji dwuazowania płyn powinien być klarowny.
2. Aby uniknąć strat wskutek silnego pienienia mieszaniny, kolbę umieszcza się nad dużą parownicą. Zbyt silnemu pienieniu zapobiega się dodając kroplami eter lub alkohol.
3. Z uwagi na dość wysoką temperaturę topnienia p-nitrochlorobenzenu destylację należy prowadzić przy niezbyt szybkim przepływie wody przez chłodnicę i bez przedłużacza.

W przypadku krzepnięcia oleistego destylatu w chłodnicy należy przerwać na krótki czas dopływ zimnej wody.

4. Ubocznym produktem przeprowadzanej reakcji Sandmeyera jest p,p'-dwunitrodwufenyl, który wytrąca się po ochłodzeniu pozostałości w kolbie destylacyjnej. Po odsączeniu, wysuszeniu i oczyszczeniu przez krystalizację z benzenu otrzymuje się związek o temp. topn. 225—232°.

Piśmiennictwo. *Wertheim E.*: Organic Chemistry Laboratory Guide, Philadelphia 1940, str. 360.

4.8.5. KWAS o-CHLOROBENZOESOWY



Odczynniki		Aparatura	
Kwas antranilowy	7 g	Zlewka	200 ml
Kwas solny stęż.	70 g	2 kolby stożkowe	200, 500 ml
Azotyn sodowy	3,5 g	Lejek sitowy	
Siarczan miedziowy kryst.	13 g	Kolba ssawkowa	
Chlorek sodowy	6 g		
Opiłki miedziane	7 g		

Roztwór chlorku miedziawego

Przygotowanie roztworu wykonuje się w sposób opisany na str. 237 używając połowę ilości podanych odczynników.

Kwas o-chlorobenzoesowy (reakcja Sandmeyera)

7 g (0,051 mola) kwasu antranilowego rozpuszcza się w mieszaninie 10 ml stęż. kwasu solnego i 60 ml wody, oziębia do temp. 5° i dwuazuje

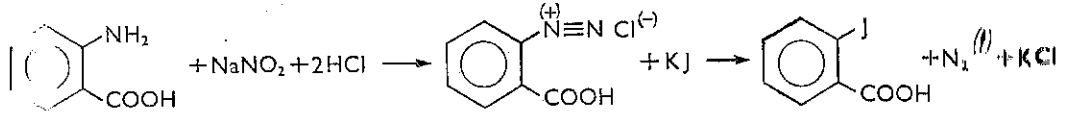
oziębionym roztworem 3,5 g azotynu sodowego w 10 ml wody. Koniec reakcji dwuazowania sprawdza się za pomocą papierka jodoskrobiowego (por. próba, str. 234).

Do ochłodzonego w lodzie, przygotowanego uprzednio, chlorku miedziawego dodaje się powoli, jednocześnie intensywnie mieszając, roztwór soli dwuazoniowej. Zawartość kolby pieni się wskutek wydzielania azotu. Po kilku godzinach odsącza się wydzielony osad, przemywa wodą, krystalizuje z wody i odbarwia, w razie potrzeby, węglem aktywnym.

Otrzymuje się 5—6 g (62—75% wyd. teor.) bezbarwnego krystalicznego kwasu o-chlorobenzoesowego o temp. topn. 138—140°.

Piśmiennictwo. *Wertheim E.*: Organic Chemistry Laboratory Guide, Philadelphia 1940, str. 355.

4.8.6. KWAS o-JODOBENZOESOWY



Odczynniki		Aparatura	
Kwas antranilowy	6,9 g	Zlewka	150 ml
Kwas solny stęż.	10,4 ml	Kolba stożkowa	25 ml
Azotyn sodowy	3,45 g	Lejek sitowy	
Jodek potasowy	18 g	Kolba ssawkowa	
Kwas solny 10%	28 ml		

W zlewce poj. 150 ml rozpuszcza się 6,9 g (0,05 mola) kwasu antranilowego w roztworze 10,4 ml stęż. kwasu solnego i 52 ml wody. Następnie mieszaninę chłodzi się do temp. 5° i wkrapla zimny roztwór 3,45 g azotynu sodowego w 14 ml wody aż do uzyskania dodatniej reakcji na wolny kwas azotawy (papierek jodoskrobiowy) (1), utrzymując temp. w granicach 2 do 5°.

Następnie do roztworu soli dwuazoniowej wprowadza się, jednocześnie mieszając, roztwór 18 g jodku potasowego w 28 ml 10% kwasu solnego, ogrzewa do temp. 40—50° przez 10 minut i chłodzi.

Wydzielony żółty osad odsącza się na lejku sitowym i krystalizuje z wody, ewentualnie z dodatkiem węgla aktywnego.

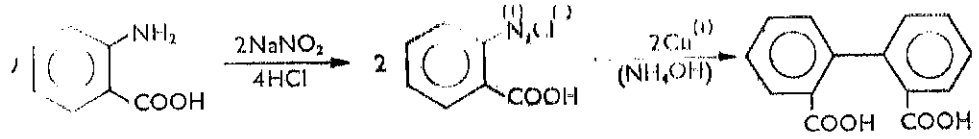
Otrzymuje się 10,5—11,8 g (85—95% wyd. teor.) krystalicznego (igły) kwasu o-jodobenzoesowego o temp. topn. 160—162°.

Uwaga

1. Sposób wykonania próby na obecność wolnego kwasu azotawego podano na str. 234, uw. 3.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 777.

4.8.7. KWAS DWUFENOWY



Odczynniki		Aparatura	
Kwas antranilowy	15 g	2 kolby kuliste lub zlewki	750, 250 ml
Siarczan miedziowy kryst.	37,8 g	2 kolby stożkowe	100, 300 ml
Amoniak stęż. (c. wł. 0,88)	60 ml	Moździerz	
Chlorowodorek hydroksyloaminy	10,7 g	Mieszadło mechaniczne	
(lub siarczan hydroksyloaminy	12,6 g)	Wkraplacz	150 ml
Wodorotlenek sodowy		Lejek sitowy	
roztwór 25%	25,5 ml	Kolba ssawkowa	
Kwas solny 37%	102,6 ml	Lejek do sączenia na gorąco	
Wodorowęglan sodowy			
Kwas solny rozc. (1 : 1)			
Węgiel aktywny			

Amoniakalny roztwór soli miedziawej (katalizator)

W kolbie kulistej lub zlewce poj. 750 ml umieszcza się 37,5 g kryst. siarczanu miedziowego, 150 ml wody, dodaje 60 ml amoniaku (c. wł. 0,88) i chłodzi mieszaninę do temp. poniżej 10°. Następnie przygotowuje się roztwór 10,7 g chlorowodorku hydroksyloaminy (lub 12,6 g siarczanu hydroksyloaminy) w 36 ml wody, oziębia do temp. poniżej 10° i dodaje 25,5 ml 25% roztworu wodorotlenku sodowego (1).

Tak przygotowany roztwór hydroksyloaminy natychmiast wlewa się, jednocześnie mieszając do amoniakalnego roztworu siarczanu miedziowego. W wyniku zachodzącej redukcji roztwór staje się jasnoniebieski (2).

Kwas dwufenowy

W moździerzu uciera się 15 g (0,11 mola) kwasu antranilowego z 27,6 ml 37% kwasu solnego i 45 ml wody, po czym przenosi otrzymaną zawiesinę do kolby kulistej lub zlewki (poj. 250 ml), zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne. Zawartość kolby chłodzi się do temp. 0° i wkrapla, jednocześnie mieszając, roztwór 7,9 g azotynu sodowego w 105 ml wody w ciągu 15 min., utrzymując temp. 0—5° (3).

Do przygotowanego uprzednio i chłodzonego w lodzie (temp. poniżej 10°) roztworu soli miedziawej dodaje się powoli z wkraplacza (4), jednocześnie mieszając mechanicznie, roztwór dwuazoniowy.

Po ukończeniu wkraplania uzyskany brunatny płyn miesza się jeszcze kilka minut, ogrzewa szybko do wrzenia i jednocześnie stopniowo zakwasza 75 ml 37% kwasu solnego (lub odpowiednią ilością kwasu solnego 35%). Wytrąca się brązowy osad, który pozostawia się na kilka godzin, odsącza na lejku sitowym i przemywa około 15 ml wody.

W celu oczyszczenia do odsączonego osadu dodaje się 60 ml wody, 12 g wodorowęglanu sodowego, niewielką ilość węgla aktywnego, ogrzewa do wrzenia i sączy na gorąco. Gorący przesącz zakwasza się rozc. kwasem solnym (1 : 1), chłodzi, po czym wydzielony kwas dwufenowy odsącza na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy w temp. około 100° (5).

Otrzymuje się 8—10 g (30—40% wyd. teor.) krystalicznego produktu barwy kremowej o temp. topn. 237—238°.

Uwagi

1. Jeżeli roztwór hydroksyloaminy nie jest klarowny, należy go przesączyć.

2. Środek redukujący powinien być zużyty jak najszybciej, gdyż pod wpływem powietrza ulega utlenianiu.

3. Jeżeli otrzymany roztwór dwuazoniowy nie jest przezroczysty, należy bezpośrednio przed użyciem przesączyć go przez oziębiony lejek sitowy.

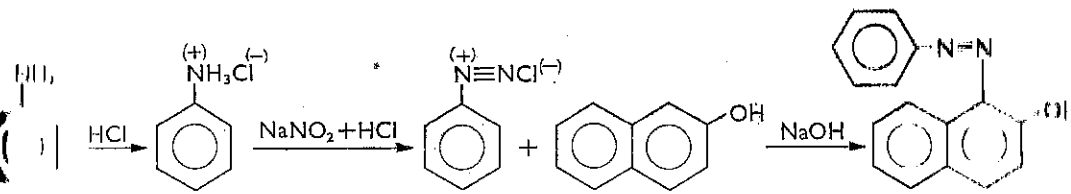
4. Nóżkę wkraplacza należy połączyć z rurką szklaną zgiętą ku górze i zwężoną u wylotu do 2 mm średnicy. Zwężony wylot rurki powinien być zanurzony w płynie. Urządzenie to zapobiega wciąganiu mieszaniny reagującej do nóżki wkraplacza.

5. Jeżeli otrzymany kwas dwufenowy nie jest zupełnie czysty, należy go ponownie przeprowadzić w sól przez dodanie wodorowęglanu sodowego, odbarwić węglem aktywnym i wytrącić z przesączu przez zakwaszenie kwasem solnym.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London 1956, str. 617.

4.8.8. SUDAN I

(Benzenoazo-β-naftol)



Odczynniki		Aparatura	
Anilina	2 g	2 zlewki	50, 100 ml
Kwas solny stęż.		Lejek sitowy	
(c. wł. 1,16)	6,4 ml	Kolba ssawkowa	
Azotyn sodowy	1,6 g		
β-Naftol	3,12 g		
Wodorotlenek sodowy,			
roztwór 10%	14,2 ml		

A. Roztwór soli dwuazoniowej

W zlewce poj. 50 ml umieszcza się 2 g (0,021 mola) świeżo destylowanej aniliny (1), 20 g drobno potłuczonego lodu i mieszając, dodaje 6,4 g stęż. kwasu solnego (2). Następnie zlewkę umieszcza się w mieszaninie oziębiającej i gdy temperatura opadnie do 0—5°, wolno wkrapla roztwór 1,6 g azotynu sodowego w 3,2 ml wody, utrzymując w dalszym ciągu temperaturę w granicach 0—5°. Po wkropleniu ok. $^2/_3$ obj. roztworu azotynu należy dość często sprawdzać przebieg reakcji dwuazowania papierkiem jodoskrobiowym (por. str. 248).

B. Sprzęganie

W zlewce poj. 100 ml umieszcza się 3,12 g β-naftolu oraz 14,2 ml 10% roztworu wodorotlenku sodowego, miesza do uzyskania klarownego roztworu (ok. 10 min.), dodaje 15 g drobno potłuczonego lodu i energicznie mieszając, wkrapla małymi porcjami roztwór A, tak regulując szybkość dodawania, aby utrzymać temperaturę poniżej 10° (3).

Po dodaniu roztworu soli dwuazoniowej mieszaninę pozostawia się przez 1 godz. w temp. 7—10°, co pewien czas mieszając. Wydzielony czerwony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa 10 ml lodowatej wody, dokładnie odciska i suszy.

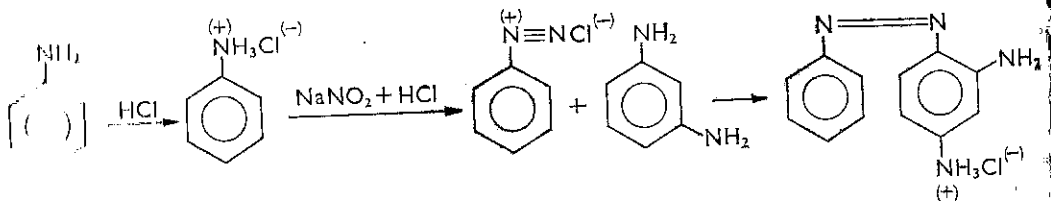
Otrzymuje się 4,5—5 g (85—95% wyd. teor.) barwnika o temp. topn. 133—134° (4).

Uwagi

1. Anilinę techniczną destyluje się z dodatkiem pyłu cynkowego, zbierając frakcję wrzącą w temp. 182—183°.
2. Wydziela się krystaliczny osad chlorowodorku aniliny.
3. W razie potrzeby należy chłodzić mieszaninę w wodzie z lodem.
4. Jeżeli otrzymany barwnik topi się w niższej temperaturze, należy przeprowadzić krystalizację z etanolu.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 634.

4.8.9. CHRYZOIDYNA



Odczynniki		Aparatura	
Anilina	2,5 g	2 zlewki	50, 250 ml
Kwas solny stęż.	7 ml	Lejek do sączenia na gorąco	
Azotyn sodowy	2 g	Lejek sitowy	
m-Fenylenodwuamina	3 g	Kolba ssawkowa	
Kwas solny 15%	32 ml		
Octan sodowy kryst.	10 g		
Chlorek sodowy	20 g		

W zlewce poj. 50 ml rozpuszcza się 2,5 g (0,026 mola) świeżo destylowanej aniliny (1) w 14 ml rozcieńczonego kwasu solnego (1 : 1), po czym chłodzi w mieszaninie lodu i soli do temperatury poniżej 5°.

Do uzyskanego roztworu chlorowodorku aniliny dodaje się, mieszając termometrem, małymi (0,5 ml) porcjami $^2/_3$ obj. oziębionego roztworu 2 g azotynu sodowego w 9 ml wody, z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 10° (2). Pozostałą ilość roztworu azotynu wkrapla się powoli, sprawdzając często papierkiem jodoskrobiowym obecność wolnego kwasu azotawego (wykonanie próby str. 248).

Otrzymany roztwór chlorku benzenodwuazoniowego (3) dodaje się szybko, energicznie mieszając, do przygotowanego w zlewce (poj. 250 ml), ochłodzonego (poniżej 10°) roztworu 3 g m-fenylenodwuaminy (4) w 32 ml 15% kwasu solnego, a następnie, powoli, roztwór 10 g kryst. octanu sodowego w 25 ml wody.

Zawartość zlewki miesza się jeszcze w ciągu 1 godz., po czym ogrzewa do wrzenia, sączy na gorąco, do przesączu dodaje 20 g chlorku sodowego i ogrzewa na łaźni wodnej do chwili, gdy wytrącony barwnik stanie się wyraźnie krystaliczny. Po ochłodzeniu osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością wody i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się 5 g (91% wyd. teor.) barwnika w postaci żółtopomarańczowych igieł.

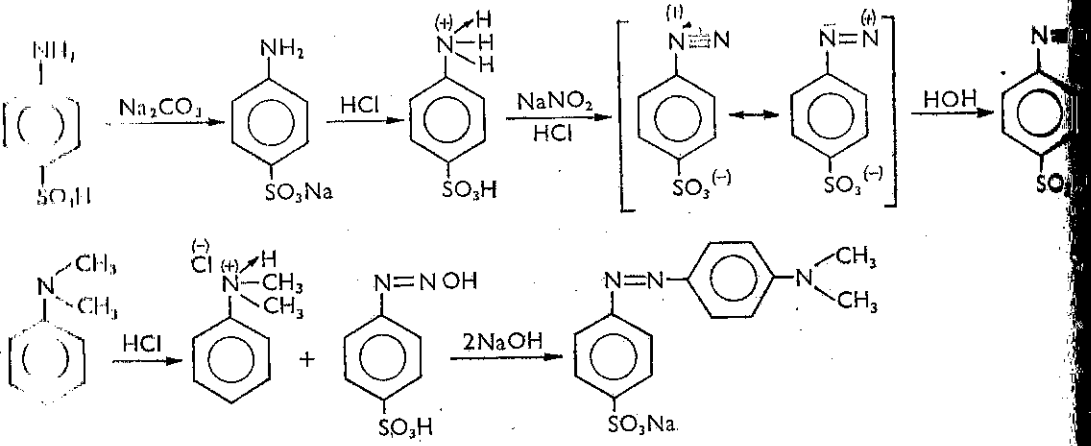
Uwagi

1. Anilinę techniczną destyluje się z niewielką ilością pyłu cynkowego, zbierając frakcję wrzącą w temp. 182—183°.
2. Jeżeli temperatura wzrasta zbyt gwałtownie, należy do mieszaniny dodać kilka kawałków lodu.
3. Należy zwrócić uwagę, aby temperatura dodawanego roztworu chlorku benzenodwuazoniowego nie przekroczyła +10°.
4. m-Fenylenodwuaminę można oczyścić przez destylację (temp. wrzenia 280—284°; temp. topn. 63°).

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna, (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 635.

4.8.10. ORANŻ METYLOWY

(Hellantyna; p-Dwumetyloaminoazobenzeno-p'-sulfonian sodowy)



Odczynniki

Kwas sulfanilowy bezw.	3,5 g
Węglan sodowy bezw.	1,1 g
Azotyn sodowy	1,4 g
N,N-Dwumetyloanilina	2,4 g
Kwas solny stęż.	4,7 g
Wodorotlenek sodowy	2,5 g

Aparatura

Zlewka	200 ml
2 kolby stożkowe	10, 250 ml
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	

I. Dwuazowanie

W zlewce poj. 200 ml rozpuszcza się 1,1 g węglanu sodowego w 20 ml wody i dodaje 3,5 g (0,02 mola) kwasu sulfanilowego (1, 2). Do uzyskanego klarownego, alkalicznego (3) roztworu wprowadza się $^2/_3$ objętości roztworu 1,4 g azotynu sodowego w 7 ml wody i dodaje 10 g lodu. Po oziębieniu w lodzie (4) do temp. 3—5° wkrapla się 4,7 g stęż. (37%) kwasu solnego w 8 ml wody, jednocześnie mieszając i utrzymując w dalszym ciągu temp. w granicach 3 do 5°.

Następnie kontrolując papierkiem jodoskrobiowym obecność kwasu azotawego (5), wkrapla się pozostałą ilość ($^1/_3$) roztworu azotynu sodowego.

II. Sprzęganie

2,4 g czystej N,N-dwumetyloaniliny rozpuszcza się w 4 ml rozc. kwasu solnego (1 : 1) i mieszając dodaje do uprzednio przygotowanego roztworu soli dwuazoniowej, po czym pozostawia przez 15 min. od czasu do czasu mieszając. Następnie wkrapla się ok. $^3/_4$ obj. roztworu 2,5 g wodorotlenku sodowego w 8 ml wody, miesza 5 min. i wkrapla pozostałą ilość — barwa produktu reakcji zmienia się z czerwonej na pomarańczową.

Po upływie dalszych 30 min. wysala się oranż metylowy dodając porcjami 7 g chlorku sodowego i po jego rozpuszczeniu (6) odsącza osad

barwnika na lejku sitowym. Dokładnie odciśnięty, surowy produkt rozpuszcza się w 80 ml wody, ogrzewa do wrzenia i sączy na gorąco.

Po ostudzeniu w temp. pokojowej przesącz oziębia się w wodzie z lodem, odsącza wydzielony osad na lejku sitowym (7), przemywa niewielką ilością zimnej wody i suszy na powietrzu.

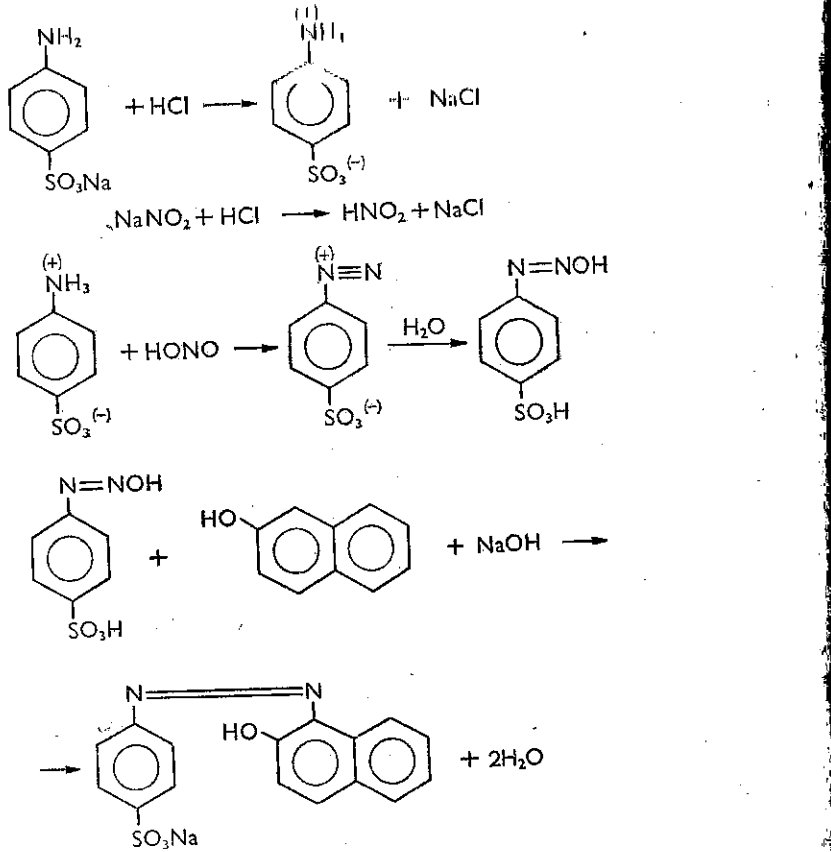
Otrzymuje się 6 g (93% wyd. teor.) pomarańczowego, krystalicznego (płatki) oranżu metylowego.

Uwagi

1. Przed reakcją kwas sulfanilowy powinien być wysuszony do stałej wagi w temp. 100° i przechowywany w eksykatorze próżniowym.
2. Aby ułatwić rozpuszczenie kwasu, zawartość zlewki ogrzewa się na łaźni wodnej.
3. Jeżeli uzyskany roztwór wykazuje odczyn kwaśny, należy zobojętnić go kilkoma kroplami 5% roztworu węglanu sodowego.
4. Należy unikać chłodzenia w mieszaninie lodu i soli, gdyż wtedy reakcja przebiega zbyt wolno.
5. Należy unikać przekroczenia stechiometrycznej ilości kwasu azotawego, ponieważ nadmiar tego odczynnika obniża wydajność reakcji. Wykonanie próby jest podane w uwadze 2 na str. 248 — papierek jodoskrobiowy powinien zabarwić się na kolor jasnoniebieski.
6. Oranż metylowy należy odsączyć dopiero po całkowitym rozpuszczeniu się chlorku sodowego.
7. Przez zagęszczenie przesączu do około 40 ml otrzymuje się dodatkową ilość barwnika.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 96.

4.8.11. ORANŻ β-NAFTOLOWY



Odczynniki		Aparatura	
Kwas sulfanilowy	5,2 g	3 zlewki	50, 150, 250 ml
Węglan sodowy bezw.	9 g	Wkraplacz	
Kwas solny stęż.	10 g	Lejek sitowy	
Azotyn sodowy	2,1 g	Kolba ssawkowa	
β-Naftol	4,3 g		
Chlorek sodowy	30 g		

W zlewce poj. 150 ml przygotowuje się roztwór 1,8 g bezw. węglanu sodowego w 50 ml wody, po czym dodaje 5,2 g (0,03 mola) kwasu sulfanilowego (1) i ogrzewa do rozpuszczenia. Do uzyskanego roztworu, po ochłodzeniu, dodaje się powoli, mieszając termometrem, 20 g rozcieńczonego (1 : 1) kwasu solnego, a następnie chłodzi z zewnątrz lodem do temp. ok. 5°. Wytrąca się wtedy drobnokrystaliczna zawiesina kwasu sulfanilowego.

W drugiej zlewce poj. 50 ml rozpuszcza się 2,1 g azotynu sodowego w 10 ml wody, oziębia lodem, przenosi do rozdzielacza i mieszając, wkrapla powoli do ochłodzonej zawiesiny kwasu sulfanilowego. Temperatura

przebiegającej reakcji dwuazowania nie powinna przekroczyć 5°. Po dodaniu ok. 3/4 obj. roztworu azotynu należy dość często sprawdzać obecność wolnego kwasu azotawego za pomocą papierka jodoskrobiowego (wykonanie próby str. 248, uwaga 2). W tym czasie wytrąca się krystaliczny związek dwuazoniowy (A).

W zlewce poj. 250 ml rozpuszcza się 4,3 g β-naftolu w roztworze 1,3 g wodorotlenku sodowego w 10 ml wody i dodaje 7 g bezw. węglanu sodowego w 60 ml wody (B).

Do roztworu β-naftolu (B), ochłodzonego do temp. 3°, mieszając termometrem, wlewa się cienkim strumieniem wychłodzoną zawiesinę zdwuazowanego kwasu sulfanilowego (A). Temperatura reakcji sprzęgania nie powinna przekroczyć 5—7°.

Po upływie 1 godz. ogrzewa się do rozpuszczenia wydzielonego osadu i sączy na gorąco. Z gorącego przesączu wysala się barwnik przez dodanie ok. 30 g chlorku sodowego, po czym ogrzewa ponownie do uzyskania prawie klarownego roztworu (2) i pozostawia w temperaturze pokojowej przez 12 godz. Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się 7,5—9,5 g (70—90% wyd. teor.) drobnokrystalicznego, czerwonopomarańczowego barwnika (3).

Uwagi

1. Przed użyciem do reakcji kwas sulfanilowy powinien być wysuszony do stałej wagi w temp. 100° i przechowywany w eksykatorze próżniowym.

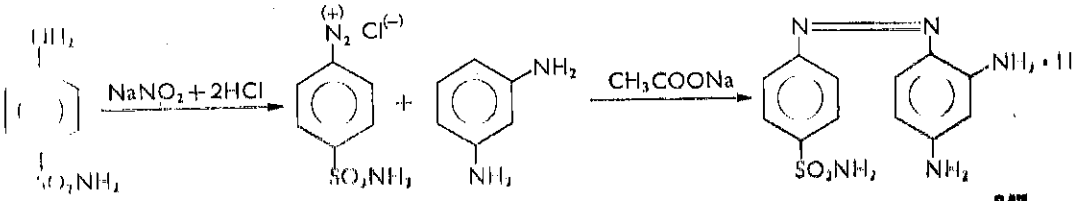
2. Chlorek sodowy powinien ulec całkowitemu rozpuszczeniu.

3. Barwniki azowe (kwaśne) wysalane z roztworów wodnych chlorkiem sodowym zawierają zazwyczaj pewne ilości soli, zwłaszcza jeżeli osad barwnika nie został dobrze oddzielony od ługu macierzystego. Powoduje to zawyżoną wydajność barwnika, przekraczającą często 100%.

Piśmiennictwo. *Fierz-David H. E., Blangey L.:* Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Wien 1947, str. 250.

4.8.12. PRONTOSIL RUBRUM

(Chlorowodorek 4-sulfonoamido-2,4-dwuaminoazobenzenu)



Odczynniki		Aparatura	
Amid kwasu sulfanilowego	8,6 g	Zlewka	500 ml
Kwas solny stęż. (c. wł. 1,19)	21 ml	Mieszadło mechaniczne	
Azotyn sodowy	3,5 g	Wkraplacz	
m-Fenylenodwuamina	5,4 g	Lejek sitowy	
Octan sodowy	25 g	Kolba ssawkowa	
Węgiel aktywny		2 kolby stożkowe	1000 ml
		Lejek do sączenia na gorąco	

W zlewce poj. 500 ml rozpuszcza się 8,6 g (0,05 mola) amidu kwasu sulfanilowego w roztworze 12 g stęż. kwasu solnego i 50 ml wody, oziębia do temp. —2° i wkrapla, jednocześnie mieszając, roztwór 3,5 g azotynu sodowego w 30 ml wody z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reagującej nie przekroczyła 0° (1). Po dodaniu ok. $^3/_4$ obj. roztworu azotynu należy sprawdzać obecność wolnego kwasu azotawego, wskazującą zakończenie reakcji dwuazowania papierkiem jodoskrobiowym (2).

Następnie do uzyskanego roztworu soli dwuazoniowej (3) dodaje się porcjami, jednocześnie mieszając, roztwór 5,4 g m-fenylenodwuaminy i 25 g krystalicznego octanu sodowego w 200 ml wody (4). Produkt reakcji sprzęgania pozostawia się, mieszając co pewien czas na $^1/_2$ godz. w celu dokończenia reakcji, następnie alkalizuje amoniakiem (papierek lakmusowy).

Wydzielony barwnik (wolna zasada) odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą i dokładnie odciska. Celem przeprowadzenia w postać chlorowodorku osad przenosi się do kolby stożkowej poj. 1000 ml, dodaje 60 ml 50% kwasu solnego, ogrzewa do wrzenia, po czym dodaje wody porcjami, do uzyskania całkowitego rozpuszczenia. Następnie odbarwia się za pomocą węgla aktywnego (1 g), ogrzewa kilka minut w temperaturze wrzenia i sączy na gorąco.

Wydzielony po oziębieniu drobnokrystaliczny czerwony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy na powietrzu lub w eksykatorze próżniowym.

Otrzymuje się 10—12 g (60—70% wyd. teor.) czystego barwnika o temp. topn. 249° (5).

Uwagi

1. Temperaturę reakcji należy kontrolować w ciągu całego czasu dwuazowania.

2. Wykonanie próby na obecność wolnego kwasu azotawego: kroplę dwuazowanego roztworu umieszcza się na szkiełku zegarkowym, dodaje 3—4 krople wody i po wymieszaniu przenosi kroplę płynu na zwilżony papierek jodoskrobiowy. Natychmiastowe wystąpienie niebieskiego zabarwienia papierka wskazuje na koniec reakcji dwuazowania. Próbę wykonuje się w kilka minut po dodaniu ostatniej kropli roztworu azotynu sodowego. Pod koniec reakcji dwuazowania próbę należy wykonywać dość często, po każdych 2—3 kroplach dodanego azotynu.

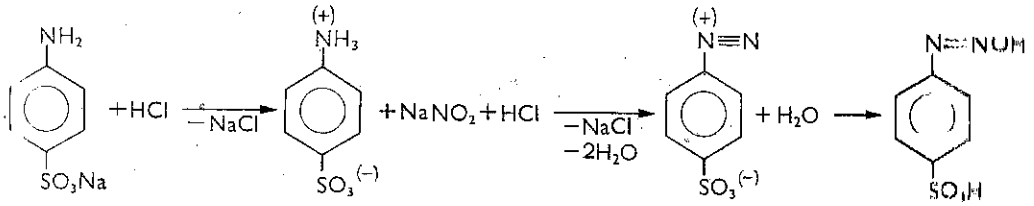
3. W celu uniknięcia rozkładu związku dwuazoniowego reakcję sprzęgania należy przeprowadzić bezpośrednio po dwuazowaniu.

4. Jeżeli uzyskany roztwór nie jest klarowny, należy go przesączyć.

5. Prontosil rubrum jest przedstawicielem związków sulfonamidowych o działaniu bakteriostatycznym i znajduje pewne zastosowanie w lecznictwie.

Piśmiennictwo. *Mietzsch F., Klarer J.*: Friedl. 55760537 (1937).

4.8.13. ZDWUAZOWANY KWAS SULFANILOWY (ODCZ.)



Odczynniki		Aparatura	
Kwas sulfanilowy	5 g	2 zlewki	100 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór 8%	15 ml	Kolba stożkowa	50 ml
Azotyn sodowy	2 g	Lejek sitowy	
Kwas solny 15%	25 ml	Kolba ssawkowa	
Alkohol etylowy			
Eter			

W zlewce poj. 100 ml rozpuszcza się 5 g (0,026 mola) kwasu sulfanilowego (1) w 15 ml 8% roztworu wodorotlenku sodowego i dodaje 2 g azotynu sodowego w 20 ml wody. Otrzymany roztwór oziębia się do temp. 0°, a następnie wkrapla powoli, jednocześnie mieszając (bagietką lub termometrem) i utrzymując w dalszym ciągu temperaturę ok. 0°, do 25 ml 15% kwasu solnego.

Zakończenie reakcji sprawdza się papierkiem jodoskrobiowym (2). Wydzielony, bezbarwny, krystaliczny związek dwuazowy odsącza się na lejku sitowym, przemywa dokładnie zimną wodą, alkoholem, eterem i suszy na powietrzu (3).

Uwagi

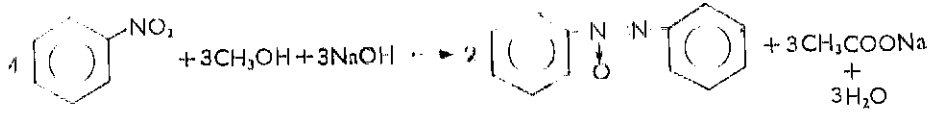
1. Kwas sulfanilowy powinien być wysuszony do stałej wagi w temp. 100°.

2. Sposób przeprowadzenia próby: str. 248, uwaga 2.

3. Otrzymany związek należy przechowywać w niskiej temperaturze. Po rozpuszczeniu w 10% roztworze węglanu sodowego zdwuazowany kwas sulfanilowy stosowany jest w chromatografii bibułowej do wywoływania amin i fenoli.

Przepis opracowano w Katedrze Chemii Organicznej Akademii Medycznej w Łodzi.

4.8.14. AZOKSYBENZEN



Odczynniki		Aparatura	
Nitrobenzen	6,2 g	Kolba kulista	100 ml
Wodorotlenek sodowy	10 g	Chłodnica zwrotna	
Metanol	40 ml	Zlewka	250 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 40 ml metanolu, dodaje 10 g wodorotlenku sodowego i łagodnie ogrzewa na łaźni wodnej do rozpuszczenia. Do otrzymanego metanolowego roztworu wodorotlenku sodowego dodaje się 6,2 g (0,05 mola) czystego nitrobenzenu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej w ciągu 1,5 godz. Po ochłodzeniu przenosi się do zlewki poj. 250 ml zawierającej 40 g wody z drobno potłuczonym lodem (1 : 1) i miesza do zestalenia wydzielonej warstwy oleistej (ok. 10 min.).

Zestalony produkt reakcji odsącza się na lejku sitowym, przemywa lodowatą wodą i suszy w eksykatorze, a następnie krystalizuje z etanolu lub metanolu (1).

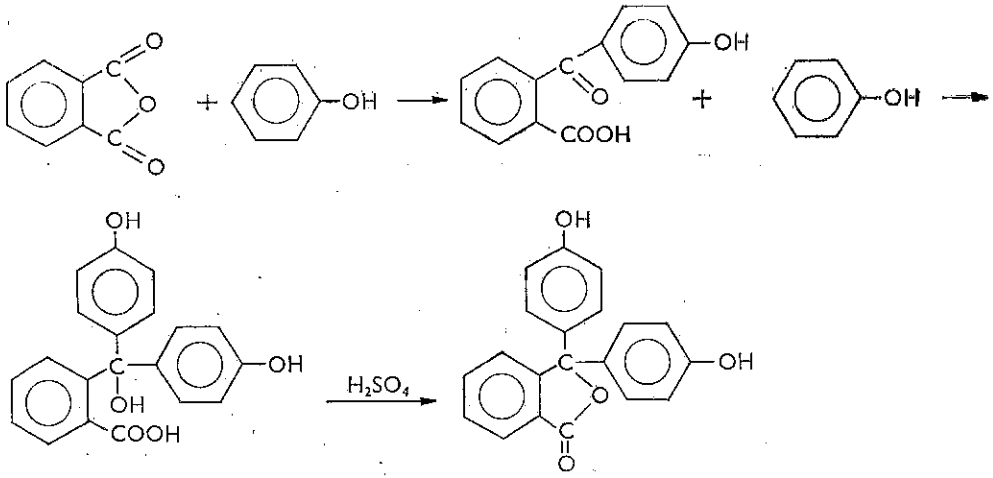
Otrzymuje się 4,2 g (85% wyd. teor.) azoksybenzenu w postaci jasnożółtych, drobnych igieł, o temp. topn. 36°.

Uwaga

1. Azoksybenzen jest stosunkowo dobrze rozpuszczalny w etanolu i metanolu już na zimno, dlatego przy krystalizacji należy unikać nadmiaru rozpuszczalnika. Przekroczenie koniecznej najmniejszej ilości znacznie obniża wydajność.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Elementary Practical Organic Chemistry, London 1958, str. 269.

4.8.15. FENOLOFTALEINA



Odczynniki		Aparatura	
Bezwodnik ftalowy	25 g	Kolba kulista	500 ml
Fenol	50 g	Kolba stożkowa	1000 ml
Kwas siarkowy stęż.		Lejek sitowy	
(c. wł. 1,83)	20 g	Kolba ssawkowa	
Etanol	100 g	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy	12 g	Lejek do sączenia na gorąco	
Kwas octowy lodowaty		Łaźnia olejowa	
Kwas solny			
Węgiel aktywny	2 g		

W kolbie kulistej poj. 500 ml, umieszczonej w łaźni olejowej, rozpuszcza się 25 g (0,17 mola) bezwodnika ftalowego w 20 g stęż. kwasu siarkowego. Zawartość kolby ochładza się do temp. 115° i utrzymując tę temperaturę dodaje 50 g stopionego fenolu. Mieszaninę o intensywnie czerwonym zabarwieniu ogrzewa się następnie przez 12 godz. w temp. 115—120° (1). Po upływie tego czasu do ochłodzonej poniżej temp. 100° brunatnej masy, dodaje się 100 ml wody, ogrzewa do wrzenia i dekantuje warstwę wodną. Czynność tę powtarza się kilkakrotnie (2).

Pozostałość w kolbie ogrzewa się do wrzenia z 400 ml 2% roztworu wodorotlenku sodowego, przesącza, kolbę i sączek przemywa kilkakrotnie 2% roztworem wodorotlenku. Intensywnie purpurowe przesącze zbiera się do kolby stożkowej poj. 1000 ml i zakwasza rozcieńczonym kwasem octowym z dodatkiem kilku mililitrów kwasu solnego. Wytrąca się jasnożółty, bezpostaciowy osad. Po 24 godz. (3) osad odsącza się na lejku sitowym i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się 16—18 g (30—33% wyd. teor.) żółtoszarego, bezpostaciowego proszku. Surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z 5-krotnej ilości etanolu (4). Ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia 15—20 min. (z dodatkiem ok. 2 g węgla aktywnego),

ochładza do temp. 60° i odsącza w tej temperaturze zanieczyszczenia na lejku do sączenia na gorąco (ryc. 7). Z jasnożółtego przesączu oddestylowywuje się ok. $^2/_3$ obj. etanolu.

Po ochłodzeniu początkowo wytrącają się smoliste zanieczyszczenia, które należy oddzielić przez dekantację roztworu alkoholowego. Po dłuższym chłodzeniu wydziela się krystaliczny osad fenoloftaleiny.

Otrzymuje się 7 g (13% wyd. teor.) czystego produktu o temp. topn. 245–247°.

Uwagi

1. Przekroczenie temperatury 120° wpływa niekorzystnie, ponieważ zwiększa się wtedy znacznie ilość substancji smolistych, utrudniających oczyszczanie otrzymanego produktu.

2. Przemywanie wodą przez dekantację ma na celu usunięcie nie przereagowanych substancji wyjściowych (fenol, bezwodnik ftalowy, kwas siarkowy).

3. Pozostawienie zawiesiny na 24 godz. jest konieczne dla uzyskania dostatecznie skoagulowanego produktu, co ułatwia odsączenie.

4. Krystalizację należy wykonać bezpośrednio po otrzymaniu surowego produktu, ponieważ po kilku dniach związek znacznie ciemnieje, co powoduje większe trudności przy oczyszczaniu i straty.

Piśmiennictwo. *Ullmann F.:* Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 9, Berlin-Wien 1921, str. 60.

4.9. ESTRY

4.9.1. JODEK METYLU

$$3CH_3OH + 3J + P \rightarrow 3CH_3J + H_3PO_3$$

Odczynniki		Aparatura	
Fosfor czerwony	2,5 g	2 kolby destylacyjne	50, 100 ml
Alkohol metylowy	20 g	Urządzenie do wprowadzania	
Jod sublimowany	25 g	jodu	
Wodorotlenek sodowy,		2 kolby stożkowe	50, 100 ml
roztwór 5%	5 ml	Chłodnica Liebiga	
Chlorek wapniowy bezw.		Przedłużacz	
		Kolba ssawkowa	
		Rozdzielacz	

2,5 g czerwonego fosforu umieszcza się w kolbie destylacyjnej poj. 100 ml, zaopatrzonej w urządzenie do wprowadzania jodu i połączonej z chłodnicą Liebiga z przedłużaczem wprowadzonym do kolby stożkowej poj. 100 ml, zawierającej 25 ml wody (1). Następnie do kolby destylacyjnej dodaje się 20 g alkoholu metylowego i, ciągle wstrząsając, wprowadza małymi porcjami w ciągu 1 godz., 25 g (0,2 mola) jodu (2).

Produkt reakcji pozostawia się w kolbie do dnia następnego, po czym podgrzewa na łaźni wodnej zbierając przechodzący destylat pod wodą w odbieralniku chłodzonym lodem (3). Zawartość odbieralnika przenosi się do rozdzielacza, oddziela dolną warstwę, którą z kolei przemywa się 5 ml 5% roztworu wodorotlenku sodowego, następnie wodą do reakcji obojętnej (1—2-krotnie); po dokładnym oddzieleniu od wody suszy się bezw. chlorkiem wapniowym przez ok. 12 godz.

Osuszony produkt oddziela się od $CaCl_2$ przez dekantację lub sącząc przez watę i umieszcza w suchej kolbie destylacyjnej (poj. 50 ml) zaopatrzonej w chłodnicę Liebiga i przedłużacz połączony z kolbą stożkową, chłodzoną silnie w mieszaninie oziębiającej (4). Korek łączący przedłużacz z odbieralnikiem powinien mieć wycięcie umożliwiające kontakt z atmosferą. Surowy produkt ogrzewa się na łaźni wodnej zbierając destylat wrzący w granicach 43—44°.

Otrzymuje się 22,5 g (80% wyd. teor.) jodku metylu w postaci bezbarwnej, ruchliwej cieczy.

Uwagi

1. Koniec przedłużacza powinien być zanurzony w wodzie.

2. Dokładnie sproszkowany jod dodaje się w sposób zilustrowany na ryc. 26.

3. Początkowo destyluje ciecz brunatna, oleista, a następnie mętna, bezbarwna.

4. Jodek metylu jest związkiem wrzącym w temp. stosunkowo niskiej. Pozostawienie go w temperaturze pokojowej w otwartych naczyniach, praca w nieszczelnej aparaturze lub niedostateczne chłodzenie destylatu mogą spowodować bardzo duże straty.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 78.

4.9.2. BROMEK BUTYLU

$$C_4H_9OH + NaBr + H_2SO_4 \rightarrow C_4H_9Br + NaHSO_4 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Alkohol butylowy	17,8 g	Kolba kulista	100 ml
Bromek sodowy	31 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy 96%	44 g	Wkraplacz	25 ml
Węglan sodowy, roztwór 10%		Chłodnica Liebiga	
Chlorek wapniowy bezw.		Rozdzielacz	100 ml
		Kolba destylacyjna	50 ml

W kolbie kulistej poj. 100 ml umieszcza się 27 ml wody i dodaje, jednocześnie mieszając, 31 g dobrze sproszkowanego bromku sodowego (1), 17,8 g (0,24 mola) alkoholu butylowego i stopniowo 20 g 96% kwasu siarkowego. Kolbę łączy się następnie z chłodnicą zwrotną i przez górny

otwór chłodnicy dodaje z wkraplacza dalsze 20 g 96% kwasu siarkowego wstrząsając od czasu do czasu.

Po ukończeniu wkraplania ogrzewa się mieszaninę reagującą w temp. wrzenia w ciągu 1—2 godz. Następnie zamienia się chłodnicę zwrotną na chłodnicę Liebiga i przeprowadza destylację, która powinna trwać dotąd, aż przestaną spadać do odbieralnika ciężkie, oleiste krople bromku butylu. Po destylacji przenosi się otrzymany płyn do rozdzielacza pojemności 100 ml i oddziela dolną oleistą warstwę bromku butylu.

Surowy produkt przemywa się kilku mililitrami wody, następnie 4 g 96% kwasu siarkowego (2) i 10 ml 10% roztworu węglanu sodowego (3), oddziela i suszy kilka godzin chlorkiem wapniowym. Wysuszony płyn sączy się, a następnie poddaje destylacji zbierając frakcję wrzącą w temp. 101—104°.

Otrzymuje się 20—23 g (60—70% wyd. teor.) bezbarwnej cieczy.

Uwagi

1. Dla zapobieżenia tworzenia się grudek bromku sodowego (co opóźnia rozpuszczanie) należy dodawać sól do wody, a nie odwrotnie.
2. Kwas stanowi warstwę dolną.
3. W związku z gwałtownym wydzielaniem CO_2 (zobojętnianie resztek kwasu siarkowego) roztwór węglanu sodowego należy dodawać ostrożnie i łagodnie mieszać.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 29.

4.9.3. OCTAN ETYLU

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas octowy lodowaty	29,5 g	Kolba kulista	100—150 ml
Alkohol etylowy	30 ml	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy 96%	19,5 g	Rurka z $CaCl_2$	
Węglan sodowy (20% roztw.)	4 g	Kolba destylacyjna	100—150 ml
Chlorek wapniowy (50% roztw.)	7,5 g	Chłodnica Liebiga	
Chlorek wapniowy bezw.		Kolba stożkowa	100 ml
		Rozdzielacz	100 ml

Do kolby kulistej poj. 100—150 ml wprowadza się, jednocześnie mieszając, 30 ml alkoholu etylowego i 29,5 g (0,49 mola) kwasu octowego lodowatego, a następnie dodaje małymi porcjami 19,5 g 96% kwasu siarkowego. Kolbę łączy się z chłodnicą zwrotną zaopatrzoną z rurkę z chlorkiem wapniowym i ogrzewa mieszaninę w temp. łagodnego wrzenia przez 3 godz., następnie przenosi do kolby destylacyjnej poj. 100—150 ml połączonej z chłodnicą Liebiga (zestaw, ryc. 34) i poddaje destylacji, którą prowadzi się do uzyskania temp. 90° (1).

Destylat przenosi się do rozdzielacza, dodaje ok. 20 ml 20% roztworu węglanu sodowego i dokładnie wytrząsa. Po rozdzieleniu się warstw, warstwa wodna (dolna) powinna mieć odczyn słabo alkaliczny (papierek lakmusowy).

Górną warstwę, stanowiącą surowy ester, wytrząsa się następnie z 15 ml 50% roztworu chlorku wapniowego (2) i po oddzieleniu suszy kilka godzin bezwodnym chlorkiem wapniowym. Wysuszony produkt sączy się do kolby destylacyjnej poj. 100 ml połączonej z chłodnicą Liebiga i destyluje z łaźni wodnej zbierając frakcję wrzącą w temp. 78 do 80°.

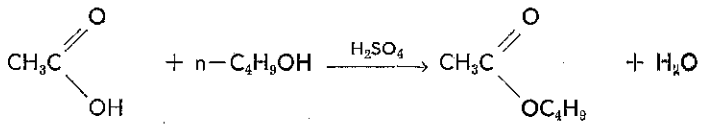
Otrzymuje się 26—30,3 g (60—70% wyd. teor.) bezbarwnej cieczy o przyjemnym zapachu.

Uwagi

1. Destylację prowadzi się z łaźni wodnej. W przypadku trudności uzyskania temp. 90° należy kolbę ogrzewać ostrożnie na siatce azbestowej.
2. Wytrząsanie z 50% roztworem chlorku wapniowego ma na celu związanie nie przereagowanego alkoholu etylowego.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 71.

4.9.4. OCTAN n-BUTYLU



Odczynniki		Aparatura	
n-Butanol	18,5 g	Kolba kulista	100 ml
Kwas octowy lodowaty	30 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż.	0,5 ml	Rurka z bezw. $CaCl_2$	
Wodorowęglan sodowy,		Rozdzielacz	250 ml
roztwór nasycony	20 ml	Zestaw do destylacji pod normalnym ciśnieniem (kolba destylacyjna 50 ml ryc. 34)	
Bezw. siarczan sodowy lub magnezowy			

W kolbie kulistej poj. 100 ml umieszcza się 18,5 g (23 ml; 0,25 mola) świeżo destylowanego n-butanolu (1), 30 g lodowatego kwasu octowego i ostrożnie dodaje 0,5 ml stęż. kwasu siarkowego (2). Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną połączoną z rurką z bezw. $CaCl_2$ i ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 3—6 godz. Po ochłodzeniu utworzoną mieszaninę przenosi się do rozdzielacza zawierającego 125 ml wody, oddziela górną warstwę estrową i przemywa 50 ml wody, następnie dwukrotnie 10 ml porcjami nasyconego roztworu wodorowęglanu sodowego i ponownie wodą do reakcji obojętnej (papierek lakmusowy).

Surowy ester suszy się przez kilka godzin bezw. siarczanem sodowym

lub magnezowym, sączy i poddaje destylacji pod zwykłym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 124—125°.

Otrzymuje się ok. 20 g estru (60% wyd. teor.) w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu.

Uwagi

1. Temperatura wrzenia n-butanolu wynosi 118°.

2. Kwas siarkowy należy odmierzyć dokładnie za pomocą małego cylindra miarowego, biurety lub kalibrowanej pipety.

3. Wydajność estru można nieznacznie poprawić przez zastosowanie większego nadmiaru kwasu octowego (45—60 ml) i przedłużenie czasu ogrzewania (9 godz.).

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 387.

4.9.5. OCTAN n-AMYLU

$$CH_3COOH + n\text{-}C_5H_{11}OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3C(=O)OC_5H_{11} + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas octowy lodowaty	150 g	Kolba kulista	500 ml
Alkohol n-amylowy	50 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż.	7,5 ml	Rurka z bezw. chlorkiem wapniowym	
Eter etylowy	100 ml	Rozdzielacz	300—500 ml
Siarczan sodowy bezw.		Kolba stożkowa z dopasowanym korkiem	500 ml
		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (kolba destylacyjna 100 ml)	
		Zestaw do destylacji pod normalnym ciśnieniem (ryc. 34)	

W kolbie kulistej poj. 500 ml umieszcza się 50 g (0,57 mola) alkoholu n-amylowego, 150 g lodowatego kwasu octowego i 7,5 ml stęż. kwasu siarkowego. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapniowym i ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 10 godz. Po ochłodzeniu dodaje się około 200 ml wody, zawartość kolby przenosi do rozdzielacza i oddziela górną warstwę zawierającą surowy ester. Warstwę tę przemywa się 3-krotnie 50 ml porcjami wody. Połączone warstwy wodne ekstrahuje się z kolei eterem (3 × 30 ml), a uzyskane wyciągi eterowe dodaje do warstwy surowego estru.

Otrzymany roztwór eterowy suszy się bezw. siarczanem sodowym, a następnie oddestylowuje eter (zestaw, ryc. 39). Pozostałość poddaje się destylacji pod normalnym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w granicach temperatur 135—147°. W celu dalszego oczyszczenia uzyskany produkt destyluje się powtórnie i zbiera frakcję wrzącą w temp. 143—147°.

Otrzymuje się ok. 35 g (45% wyd. teor.) octanu amylu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym, owocowym zapachu.

Przepis opracowano i zmodyfikowano w Katedrze Chemii Organicznej AM w Łodzi.

4.9.6. CHLOROOCTAN ETYLU

$$ClCH_2COOH + C_2H_5OH \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} ClCH_2COOC_2H_5 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Kwas chlorooctowy	24,5 g	Kolba kulista	100 ml
Alkohol etylowy bezw.	15 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż.	3 g	Rurka z bezw. $CaCl_2$	
Eter	40 ml	Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (kolba kulista 50 ml)	
Wodorowęglan sodowy, roztwór 10%	5 ml	Deflegmator Vigreux	
Siarczan sodowy bezw.			

W kolbie kulistej poj. 100 ml umieszcza się 24,5 g (0,26 mola) kwasu chlorooctowego, 15 g bezw. etanolu i 3 g stęż. kwasu siarkowego. Kolbę łączy się z chłodnicą zwrotną zaopatrzoną w rurkę z chlorkiem wapniowym i ogrzewa w temp. wrzenia przez 6 godzin.

Po zakończeniu ogrzewania, mieszaninę oziębia się, dodaje 50 ml wody (1), przenosi do rozdzielacza i ekstrahuje trzykrotnie eterem używając kolejno 15, 10 i 10 ml. Połączone wyciągi eterowe przemywa się 5 ml 10% roztworu wodorowęglanu sodowego, 5 ml wody i suszy kilka godzin siarczanem sodowym.

Wysuszony roztwór eterowy przesącza się, środek suszący przemywa 5 ml eteru i oddestylowuje eter (ryc. 38).

Po usunięciu eteru, kolbę zaopatruje się w deflegmator (ryc. 11) i pozostałość poddaje destylacji zbierając frakcję o temp. wrz. 142—143°.

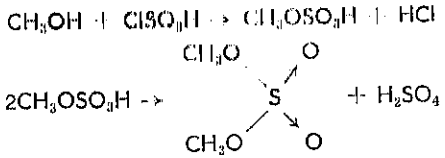
Otrzymuje się 20,6—23,8 g (65—75% wyd. teor.) estru w postaci bezbarwnej cieczy o ostrym drażniącym zapachu.

Uwaga

1. Produkt drażni błony śluzowe (wywołuje łzawienie), z tego powodu następne czynności należy wykonywać pod wyciągiem.

Piśmiennictwo. Preparatyka organiczna, Praca zbiorowa, Warszawa 1954, PWT, str. 436.

4.9.7. SIARCZAN DWUMETYLOWY



Odczynniki

Alkohol metylowy	10,6 g
Czterochlorek węgla lub chloroform bezw.	34 g
Kwas chlorosulfonowy	40 g

Aparatura

Kolba trójszyjna	150 ml
Mieszadło mechaniczne	
Wkraplacz	50 ml
Urządzenie do pochłaniania chlorowodoru (ryc. 17)	
Chłodnica Liebiga	
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 50—75 ml)	

Do kolby trójszyjnej poj. 150 ml umieszczonej w mieszaninie oziębiającej i zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz, termometr i urządzenie do odprowadzania chlorowodoru (1) wprowadza się 10,6 g (0,33 mola) alkoholu metylowego i 34 g czterochlorku węgla (2).

Mieszaninę oziębia się do temp. 0° i powoli, w ciągu około 1 godziny, wkrapla, jednocześnie mechanicznie mieszając, 40 g kwasu chlorosulfonowego tak, aby utrzymać temperaturę w granicach 0—4°.

Po ukończeniu wkraplania miesza się jeszcze 10 minut, a następnie oddestylowuje czterochlorek węgla z łaźni wodnej pod normalnym ciśnieniem, wprowadzając uzyskany roztwór z wkraplacza do kolby Claisena (poj. 50—75 ml) połączonej z krótką chłodnicą Liebiga.

Pozostałość poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (3) zbierając frakcję wrzącą w granicach temp. 80—150°/17 mm Hg, którą dla dalszego oczyszczenia destyluje się ponownie i zbiera frakcję wrzącą w temp. 80—85°/17 mm Hg.

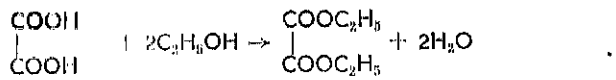
Otrzymuje się 18—19 g (86—90% wyd. teor.) bezbarwnego płynu o ostrym zapachu (4).

Uwagi

1. Aparatura powinna być ustawiona pod wyciągiem.
2. Czterochlorek węgla (lub chloroform) powinien być uprzednio wysuszony chlorkiem wapniowym.
3. Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem należy również umieścić pod wyciągiem.
4. Wszystkie czynności z siarczanem dwumetylu należy wykonywać ostrożnie z powodu dużej toksyczności tego związku.

Piśmiennictwo. *Ullmann F.:* Enzyklopädie der technischen Chemie, 1, 1915.

4.9.8. SZCZAWIAN DWUETYLOWY



Odczynniki

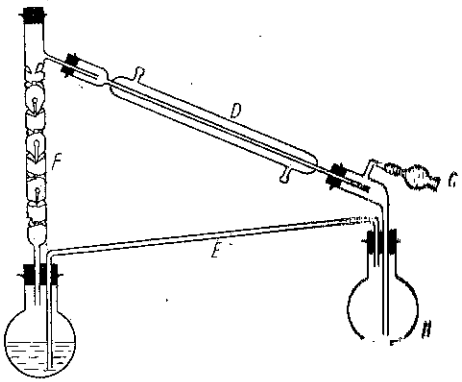
Kwas szczawiowy bezw.	18 g
Alkohol etylowy bezw.	75 ml
Węglan potasowy bezw.	

Aparatura

Zestaw do syntezy:
Kolba kulista, szerokoszyjna 250 ml, 100 ml
Deflegmator Vigreux
Chłodnica Liebiga
Przedłużacz z bocznym tubusem
Rurka z $CaCl_2$
Rurka o średnicy 7—10 cm, dł. 1,5 m
2 łaźnie olejowe
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 50 ml — ryc. 64)

Syntezę przeprowadza się w zestawie podanym na ryc. 124 (1).

Do kolby *A* poj. 250 ml wprowadza się 18 g (0,2 mola) bezw. kwasu szczawiowego (2) i 50 ml bezw. etanolu. Kolbę umieszcza się w łaźni olejowej, której temperaturę w czasie trwania reakcji utrzymuje się w granicach 120—125°.



Ryc. 124. Zestaw do syntezy szczawianu dwuetylowego.

Do kolby *B* poj. 100 ml dodaje się 25 ml bezw. etanolu oraz 20 g świeżo wyprażonego węglanu potasowego i ogrzewa w łaźni olejowej, której temperatura w czasie trwania reakcji powinna wynosić 95—100°.

Pary alkoholu z kolby A przechodzą przez deflegmator Vigreux *(F)* i skraplają się w chłodnicy *(D)*. Skroplony alkohol poprzez przedłużacz zaopatrzony w rurkę z chlorkiem wapniowym *(C)* spływa do kolby *B*, w której ulega odwodnieniu za pomocą węglanu potasowego. Następnie pary alkoholu są przeprowadzane przez rurkę *E* do kolby *A* pod powierzchnię cieczy. Reakcja trwa około 5 godz. Po ukończeniu oddestylowuje się nie przereagowany alkohol z kolby A z łaźni wodnej, a pozostały surowy ester poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 98—101°/21 mm Hg.

Otrzymuje się 22—33 g (75—78% wyd. teor.) szczawianu dwuetylowego w postaci bezbarwnej cieczy o przyjemnym zapachu.

Uwagi

1. Warunkiem uzyskania dobrej wydajności jest szczelna aparatura. Korki należy uszczelnić gipsem lub lakiem Mendelejewa (por. str. 16).

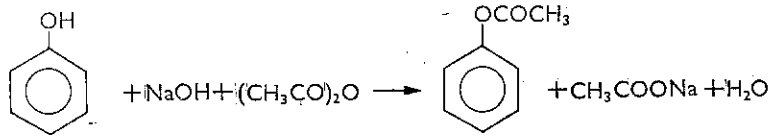
2. Bezwodny kwas szczawiowy otrzymuje się w następujący sposób: 25,2 g kryst. kwasu szczawiowego ogrzewa się w parowniczy w suszarce o temp. 100° przez 6 godzin, często mieszając. Po upływie tego czasu ubytek na wadze wynosi 7,2 g; otrzymuje się 18 g bezw. kwasu szczawiowego.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 261.

Syntezy analogiczne

W ten sam sposób można otrzymać **szczawian dwumetylowy** (t. w. 163°) stosując metanol zamiast etanolu.

4.9.9. OCTAN FENYLU



Odczynniki

Fenol	12 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 10%	80 ml
Bezwodnik kwasu octowego	16,4 g (15 ml)
Czterochlorek węgla	10 ml
Chlorek wapniowy bezw. lub siarczan magnezowy bezw.	

Aparatura

Kolba kulista	250 ml
Rozdzielacz	250—300 ml
Kolba stożkowa	50 ml

Zestaw do destylacji pod normalnym ciśnieniem z chłodnicą Liebiga i powietrzną (kolba dest. poj. 50 ml)

Do kolby kulistej poj. 250 ml wprowadza się kolejno 12 g (0,13 mola) fenolu, 80 ml 10% roztworu wodorotlenku sodowego, 88 g drobno potłuczonego lodu i 16,4 g bezwodnika kwasu octowego. Otwór kolby zamyka się korkiem i wstrząsa energicznie w ciągu kilku minut — powstaje emulsja. Zawartość kolby przenosi się do rozdzielacza, dodaje 10 ml czterochlorku węgla (1), wytrząsa i pozostawia do rozdzielenia warstw.

Po oddzieleniu górną warstwę wodną ekstrahuje się 10 ml czterochlorku węgla i uzyskany ekstrakt łączy z poprzednio oddzieloną podstawową warstwą dolną zawierającą produkt reakcji. Połączone wyciągi przemywa się wodą do reakcji obojętnej, warstwę dolną oddziela do kolby stożkowej i suszy kilka godzin bezwodnym chlorkiem wapniowym lub siarczanem magnezowym.

Wysuszony ekstrakt odsącza się od środka suszącego i poddaje destylacji ogrzewając na siatce (2). Początkowo temperatura wzrasta bardzo powoli do około 170° (3), potem gwałtownie do 194°. Frakcję główną zbiera się w temp. 194—197°.

Otrzymuje się 10,4—12 g (60—70% wyd. teor.) octanu fenylu w postaci bezbarwnej cieczy.

Uwagi

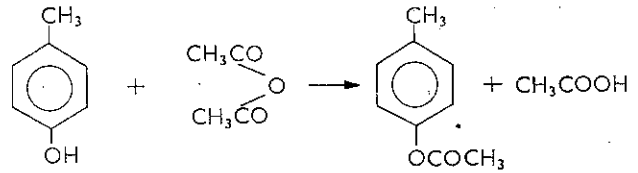
1. Dodanie czterochlorku węgla ma na celu ułatwienie rozdzielenia się warstw.

2. W pierwszym stadium destylacji do temp. około 150°, używa się chłodnicy Liebiga a następnie zamienia ją na powietrzną.

3. Oddestylowywanie rozpuszczalnika powoduje powolny wzrost temperatury — w 170° czterochlorek węgla jest już całkowicie usunięty.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 639.

4.9.10. OCTAN p-KREZYLU



Odczynniki

p-Krezol	10,8 g
Bezwodnik kwasu octowego	10,2 g
Kwas fosforowy	0,2 g
Chloroform	5 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór 5%	
Siarczan sodowy bezw.	

Aparatura

Kolba kulista	50 ml
Chłodnica zwrotna	
Deflegmator Vigreux	
Chłodnica Liebiga	
Rozdzielacz	100 ml

Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 64 — kolba Claisena 50 ml)

Do kolby kulistej poj. 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wprowadza się 10,8 g (0,1 mola) p-krezolu, 10,2 g destylowanego bezwodnika kwasu octowego, 0,2 g kwasu fosforowego i ogrzewa utrzymując mieszaninę w łagodnym wrzeniu przez 3 godz.

Po ukończeniu ogrzewania, chłodnicę zwrotną wymienia się na deflegmator, łączy z chłodnicą Liebiga i oddestylowuje kwas octowy (ok. 5 do 6 g).

Jasnożółtą pozostałość przenosi się do rozdzielacza, dodaje 5 ml chloroformu (1) i uzyskany płyn przemywa 5% roztworem wodorotlenku sodowego do reakcji alkalicznej (około 30 ml) (2), a następnie wodą do reakcji obojętnej i suszy siarczanem sodowym.

Wysuszony roztwór sączy się do kolby Claisena i oddestylowuje chloroform pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 20°, a pozostałość destyluje dalej zbierając frakcję w temp. 96—98°/15 mm Hg lub 108—110°/23 mm Hg.

Otrzymuje się 12—13,5 g (80—90% wyd. teor.) bezbarwnego oleju o temp. wrz. 208—209°.

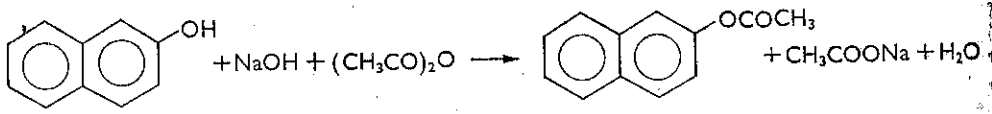
Uwagi

1. Dodanie chloroformu zwiększa ciężar właściwy dolnej warstwy estrowej i ułatwia następne rozdzielanie się warstw.

2. Przemywanie warstwy estrowej roztworem wodorotlenku sodowego ma na celu usunięcie ewentualnie pozostałego kwasu octowego (niecałkowite oddestylowanie) oraz nie przereagowanego p-krezolu.

Piśmiennictwo. Preparatyka organiczna, Praca zbiorowa, Warszawa 1954, PWT, str. 454.

4.9.11. OCTAN β-NAFTYLU



Odczynniki		Aparatura	
β-Naftol	5 g	Kolba kulista	250 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór 10%	25 ml	Lejek sitowy	
Bezwodnik octowy	5,7 g (5,5 ml)	Kolba ssawkowa	
Alkohol etylowy			

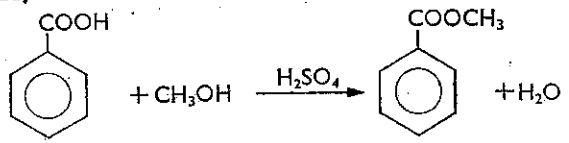
W kolbie kulistej poj. 250 ml rozpuszcza się 5 g (0,035 mola) β-naftolu w 25 ml 10% roztworu wodorotlenku sodowego i dodaje 60 g rozdrobnionego lodu oraz 5,7 g (5,5 ml) bezwodnika octowego. Kolbę zamyka się korkiem i wstrząsa energicznie przez 5—10 min.

Wydzielony bezbarwny osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą, odciska, suszy na powietrzu i krystalizuje z rozc. etanolu (lub benzyny, t. wrz. 60—80°).

Otrzymuje się 5,8 g (90% wyd. teor.) octanu β-naftylu o temp. topn. 70—71°.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna, (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 681.

4.9.12. BENZOESAN METYLU
(Olejek Niobe)



Odczynniki		Aparatura	
Kwas benzoesowy	12,2 g	Kolba kulista	100 ml
Alkohol metylowy	30 ml	Chłodnica zwrotna	

Kwas siarkowy 96%	2,5 g	Chłodnica Liebiga	
Eter	55 ml	Rozdzielacz	250 ml
Węglan sodowy		Kolba stożkowa	100 ml
Chlorek wapniowy bezw.		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (ryc. 39)	
		Zestaw do destylacji przy użyciu chłodnicy powietrznej (ryc. 35)	

W kolbie kulistej poj. 100 ml, połączonej z chłodnicą zwrotną, umieszcza się 12,2 g (0,1 mola) kwasu benzoesowego, 30 ml alkoholu metylowego i 2,5 g 96% kwasu siarkowego (1). Mieszaninę ogrzewa się w temp. wrzenia przez około 4 godziny. Po upływie tego czasu oddestylowuje się nadmiar alkoholu z łaźni wodnej używając chłodnicy Liebiga.

Pozostałość przenosi się do rozdzielacza zawierającego 40 ml wody i ekstrahuje trzykrotnie eterem używając 25 ml, 15 i 15 ml. Połączone wyciągi eterowe przemywa się następnie 1—2-krotnie 10 ml 10% roztworu węglanu sodowego (2) do alkalicznego odczynu warstwy wodnej, następnie wodą do reakcji obojętnej i suszy kilka godzin chlorkiem wapniowym. Wysuszony roztwór sączy się, przemywa pozostały chlorek wapniowy kilkoma mililitrami eteru i oddestylowuje rozpuszczalnik z łaźni elektrycznej. Pozostały surowy ester destyluje się przy użyciu chłodnicy powietrznej i zbiera frakcję wrzącą w temp. 198—200°.

Otrzymuje się 11—12,3 g (80—90% wyd. teor.) bezbarwnej cieczy o swoistym zapachu.

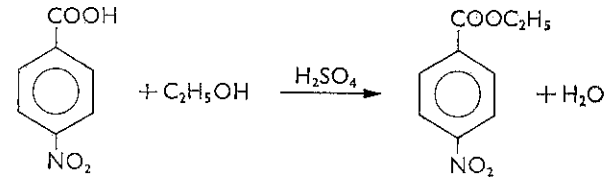
Uwagi

1. W przypadku braku kwasu 96% można użyć, po uprzednim przeliczeniu, odpowiednią ilość kwasu bardziej rozcieńczonego, np. 92%.

2. Przed przystąpieniem do ekstrakcji należy zapoznać się ze wskazówkami podanymi w części ogólnej (rozdział 2. 1. 5).

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.*: Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 72.

4.9.13. p-NITROBENZOESAN ETYLU



Odczynniki		Aparatura	
Kwas p-nitrobenzoesowy	8,35 g	Kolba kulista	50—100 ml
Alkohol etylowy	25 ml	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy 96%	5 g	2 kolby stożkowe 200—250 ml, 50—100 ml	
Wodorowęglan sodowy		Lejek sitowy	
Kwas siarkowy 16—20%		Kolba ssawkowa	
Alkohol etylowy 75%		Lejek do sączenia na gorąco	

W kolbie kulistej poj. 50—100 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 8,35 g (0,05 mola) kwasu p-nitrobenzoesowego, 25 ml alkoholu etylowego i 5 g 96% kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewa się w temp. wrzenia przez 8 godzin, po czym wylewa do 130 ml wody. Kolbę spłukuje się dokładnie 20 ml wody i cały roztwór oziębia w mieszaninie lodu i soli.

Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym i przemywa niewielką ilością wody. Następnie osad z lejka, po możliwie dokładnym rozdrobnieniu, przenosi się do kolby stożkowej i dodaje małymi porcjami, jednocześnie mieszając, nasyconego roztworu wodorowęglanu sodowego do chwili, gdy przestanie się wydzielać dwutlenek węgla (1).

Pozostały w kolbie nierozpuszczony produkt odsącza się (2), przemywa dokładnie wodą, suszy i oczyszcza przez krystalizację z 90—100 ml 75% alkoholu etylowego.

Otrzymuje się 7—8 g (71,8—82% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego (płytki) produktu o temp. topn. 56—57°.

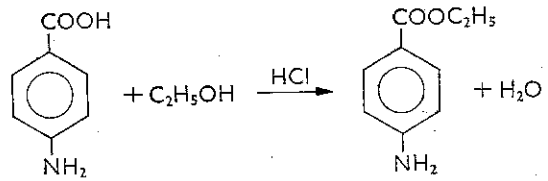
Uwagi

1. Roztwór wodorowęglanu sodowego dodaje się w celu rozpuszczenia pozostałego nie zestryfikowanego kwasu.

2. Przesącz zakwasza się kwasem siarkowym, wydzielony osad nie przereagowanego kwasu p-nitrobenzoesowego odsącza i suszy na powietrzu. Temp. topn. 238—240°.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: A Text Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 866.

4.9.14. p-AMINOBENZOESAN ETYLU (Anestezyna, Benzokaina)



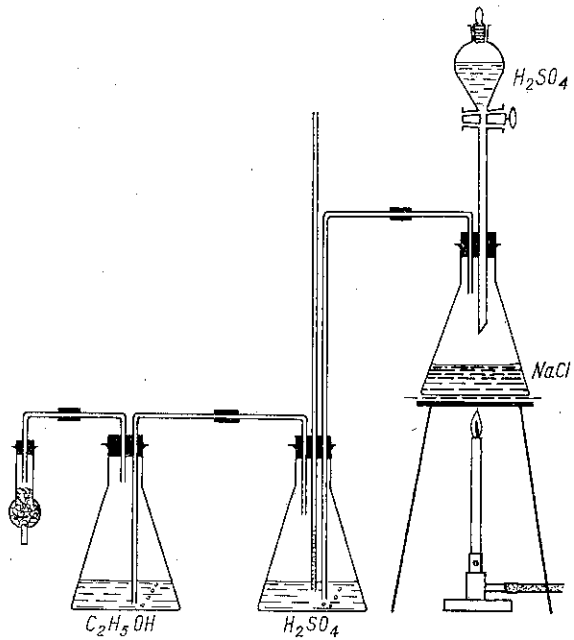
Odczynniki

Alkohol etylowy bezw.	80 ml
Kwas p-aminobenzoesowy	12 g
Kwas siarkowy 96%	
Chlorek sodowy	
Kwas solny stęż.	
Węglan sodowy	
Alkohol etylowy	
Węgiel aktywny	

Aparatura

3 kolby stożkowe	200 ml, 250 ml, 500 ml
3 rurki szklane	
Rurka z $CaCl_2$	
Płuczka bezpieczeństwa	
Zestaw do wywiązywania chlorowodoru	
Kolba kulista	250 ml
Chłodnica zwrotna	
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	
Lejek do sączenia na gorąco	

80 ml bezw. etanolu wlewa się do kolby stożkowej poj. 250 ml zaopatrzonej w korek, w którym umieszczone są dwie rurki: jedna krótka wylotowa zakończona rurką z $CaCl_2$, druga sięgająca dna kolby połączona z płuczką bezpieczeństwa zawierającą stęż. kwas siarkowy. Płuczka ta z drugiej strony jest połączona z zestawem do wywiązywania chlorowodoru, a poza tym ma jeszcze rurkę umożliwiającą wyrównywanie ciśnień



Ryc. 125. Zestaw do otrzymywania chlorowodoru i nasycania etanolu.

(ryc. 125). Zestaw do otrzymywania chlorowodoru składa się z kolby stożkowej poj. 250 ml umieszczonej na siatce azbestowej i zaopatrzonej we wkraplacz.

Kolbę napełnia się do około 1/3 objętości chlorkiem sodowym, który następnie zwilża się dokładnie stęż. kwasem solnym, we wkraplaczu umieszcza się stęż. kwas siarkowy.

Alkohol bezwodny w kolbie stożkowej nasyca się do przyrostu wagi około 20 g (1) strumieniem osuszonego chlorowodoru.

Nasycony alkoholowy roztwór chlorowodoru przenosi się do kolby kulistej poj. 250 ml połączonej z chłodnicą zwrotną zakończoną rurką z $CaCl_2$, dodaje 12 g (0,09 mola) kwasu p-aminobenzoesowego i ogrzewa w temp. wrzenia w ciągu około 2 godz. (2). Gorący roztwór wylewa się do około 300 ml wody (3), a następnie dodaje węglanu sodowego do reakcji obojętnej (papierek lakmusowy). Wytrąca się bezbarwny lub szary osad, który odsącza się na lejku sitowym i suszy na powietrzu.

Surowy produkt (około 11 g) oczyszcza się przez krystalizację z około

60 ml alkoholu etylowego, stosując jednocześnie odbarwianie węglem aktywnym.

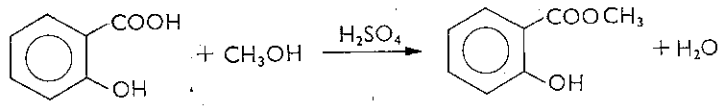
Otrzymuje się 9,5—10 g (66—70% wyd. teor.) bezbarwnej, krystalicznej anestezyny o temp. topn. 91—92°.

Uwagi

1. W celu uzyskania silniejszego strumienia chlorowodoru, kolbę z chlorkiem sodowym należy podgrzać małym płomieniem palnika.
2. Ogrzewać należy na łaźni wodnej lub na siatce azbestowej.
3. Wylewać należy roztwór gorący, ponieważ po ochłodzeniu następuje zestalenie zawartości kolby (chlorowodorek p-aminobenzoesanu etylu).

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 866.

4.9.15. SALICYLAN METYLU



Odczynniki		Aparatura	
Kwas salicylowy	15 g	Kolba kulista	100 ml
Alkohol metylowy	25 ml	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż.	4 ml	Chłodnica Liebiga	
Benzen	35 ml	Zlewka	250 ml
Węglan sodowy, roztwór 10%		Rozdzielacz	
Chlorek wapniowy bezw.		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników	
		Chłodnica powietrzna	

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką z bezw. chlorkiem wapniowym, umieszcza się 15 g (0,11 mola) kwasu salicylowego, 25 ml alkoholu metylowego i 4 ml stęż. kwasu siarkowego, po czym ogrzewa w temp. wrzenia w ciągu 6 godz. na łaźni wodnej (1). Z otrzymanego roztworu oddestylowuje się nadmiar alkoholu metylowego z łaźni wodnej, a do pozostałości dodaje 50 ml wody, chłodzi, po czym przenosi do rozdzielacza i ekstrahuje dwukrotnie po 15 ml benzenu.

Połączone wyciągi benzenowe przenosi się ponownie do rozdzielacza, przemywa 2—3-krotnie 15 ml porcjami 10% roztworu węglanu sodowego (2), a następnie 25 ml porcjami wody do odczynu obojętnego warstwy wodnej. Po dokładnym rozdzieleniu warstw, ekstrakt benzenowy suszy się kilka godzin bezw. chlorkiem wapniowym, odsącza od środka suszącego, który przemywa się małą ilością benzenu.

Benzen oddestylowuje się z łaźni elektrycznej (zestaw ryc. 39). Pozostały ester destyluje się z tej samej kolby umieszczając w miejsce wkraplacza termometr, a chłodnicy wodnej — powietrzną i zbiera frakcję wrzącą w temp. 219—221°.

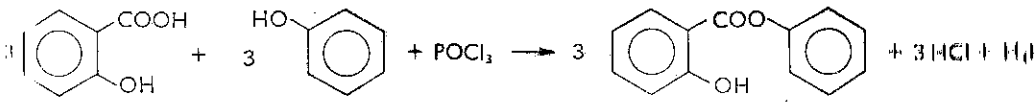
Otrzymuje się 10—13 g (61—76% wyd. teor.) salicylanu metylu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu.

Uwagi

1. Pod koniec reakcji ester wydziela się w postaci ciemnej, olejstej warstwy.
2. Warstwę benzenową wytrząsa się z roztworem węglanu sodowego do alkalicznego odczynu warstwy wodnej.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 72.

4.9.16. SALICYLAN FENYLU
(Salol)



Odczynniki		Aparatura	
Kwas salicylowy	13,8 g	Kolba trójszyjna	100 ml
Fenol	9,4 g	Chłodnica zwrotna	
Tlenochlorek fosforu	5,7 g	Urządzenie do odprowadzania chlorowodoru	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 3%	24 ml	Wkraplacz	10 ml
Alkohol etylowy		Łaźnia olejowa	
		Parownica porcelanowa	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Kolba kulista	50 ml

W kolbie trójszyjnej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną połączoną z urządzeniem do odprowadzania chlorowodoru (ryc. 17), wkraplacz i termometr, umieszcza się 13,8 g (0,1 mola) kwasu salicylowego i 9,4 g fenolu (1). Zawartość kolby ogrzewa się na łaźni olejowej do stopienia mieszaniny reagującej (temp. ok. 120°), po czym wyjmuje kolbę z łaźni. Z chwilą gdy mieszanina zacznie się zestalać, wkrapla się powoli 5,7 g świeżo destylowanego tlenochlorku fosforu (2).

Po obniżeniu się temperatury do 90°, zawartość kolby ogrzewa się ponownie na łaźni olejowej przez 1,5 godz. w temp. wrzenia, aż do zaniku wydzielania się chlorowodoru (3). Po zakończonym ogrzewaniu i ochłodzeniu do 60° otrzymana mieszanina rozdziela się na dwie warstwy. Klarowną warstwę górną dekantuje się znad czerwonofioletowych żywicznych zanieczyszczeń do parownicy, w której surowy produkt zestala się na różową krystaliczną masę. Utworzoną masę rozciera się z 24 ml 3%

roztworu wodorotlenku sodowego (4), sączy na lejku sitowym, przemywa wodą, rozciera ponownie z 30 ml wody, odsącza i suszy w temp. pokojowej.

Wysuszony osad, w celu oczyszczenia przenosi się do kolby kulistej połączonej z chłodnicą zwrotną, dodaje etanolu (0,5 g na 1 g substancji) i ogrzewa na łaźni wodnej do całkowitego stopienia, a następnie oziębia przy jednoczesnym wstrząsaniu. Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa alkoholem i suszy na powietrzu.

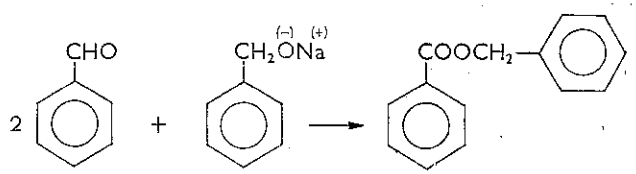
Otrzymuje się 14—15 g (65,4—70% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego produktu o temp. topn. 42—43°.

Uwagi

1. Fenol wykazuje silne działanie drażniące na skórę, z tego powodu w czasie wykonywania syntezy należy zachować ostrożność.
2. Temp. wrz. 105°.
3. Chlorowodór wydziela się początkowo bardzo intensywnie, a następnie coraz słabiej.
4. Rozcieranie z 3% roztworem wodorotlenku sodowego ma na celu usunięcie różowego zabarwienia, spowodowanego obecnością niewielkich ilości nie przereagowanego fenolu.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.*: Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 73.

4.9.17. BENZOESAN BENZYLU



Odczynniki		Aparatura	
Sód metaliczny	0,2 g	Kolba kulista	25 ml
Alkohol benzylowy	6 g	Chłodnica zwrotna	
Aldehyd benzoesowy	35 g	Rurka z bezw. $CaCl_2$	
Eter		Łaźnia olejowa	
Chlorek wapniowy bezw.		Kolba stożkowa	100 ml
		Rozdzielacz	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 100 ml — ryc. 64).	

W kolbie kulistej poj. 25 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z chlorkiem wapniowym, umieszcza się 6 g (0,05 mola) alkoholu benzylowego (1), dodaje stopniowo 0,2 g sodu, a następnie ogrzewa w łaźni olejowej o temp. 80—90° do rozpuszczenia sodu (1/2—1 godz.).

Uzyskany benzylan sodowy oziębia się do temp. pokojowej i wprowadza, równocześnie mieszając, do 35 g aldehydu benzoesowego (2) utrzymując temp. poniżej 50°. Wydzieloną galaretowatą masę pozostawia się przez około 1,5 godz. w temp. pokojowej, po czym ogrzewa 1- 2 godz. na łaźni wodnej, od czasu do czasu mieszając.

Do oziębionego produktu reakcji dodaje się 20 ml wody, przenosi do rozdzielacza, oddziela dolną warstwę oleistą, przemywa ją podwójną ilością wody i suszy chlorkiem wapniowym przez 8 do 10 godzin.

Następnie odsącza się chlorek wapniowy, przemywa niewielką ilością eteru, przesącz przenosi do kolby Claisena i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (3,4), zbierając frakcję wrzącą w temp. 183—185°/15 mm Hg.

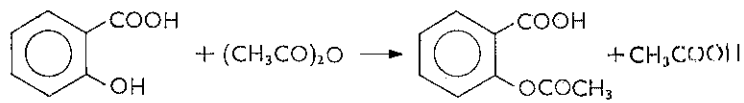
Otrzymuje się 29—33 g (75—85% wyd. teor.) estru w postaci bezbarwnej, oleistej cieczy o charakterystycznym zapachu.

Uwagi

1. Alkohol benzylowy musi być wolny od zanieczyszczeń, szczególnie od aldehydu benzoesowego. Jeśli nie jest świeżo otrzymany, należy go ogrzać do wrzenia ze stęż. roztworem wodorotlenku sodowego i przedestylować.
2. Aldehyd benzoesowy należy świeżo przedestylować (t. wrz. 176—178°), gdyż nie powinien zawierać więcej niż 1% kwasu benzoesowego. Przy większej zawartości kwasu powstaje benzoesan sodowy, a z benzylanu sodowego tworzy się alkohol benzylowy.
3. Aparaturę z pompą należy łączyć ostrożnie, ponieważ eter może spowodować silne pienienie. W przypadku użycia większej ilości eteru należy go uprzednio oddestylować z łaźni elektrycznej (zestaw ryc. 39).
4. Początkowo do temp. około 80° destyluje alkohol benzylowy i nie przereagowany aldehyd benzoesowy.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 104.

4.9.18. KWAS ACETYLOSALICYLOWY
(Aspiryna)



Metoda 1

Odczynniki		Aparatura	
Kwas salicylowy	9,7 g	Kolba kulista	50 ml
Bezwodnik octowy	8 g	Chłodnica zwrotna	
Benzen bezw.	20 ml	Rurka z $CaCl_2$	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 50 ml umieszcza się 9,7 g (0,07 mola) kwasu salicylowego, 8 g bezwodnika octowego (1) i 12 ml bezwodnego benzenu (2).

Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z chlorkiem wapniowym i ogrzewa w temp. wrzenia na łaźni wodnej przez 4 godz. od czasu do czasu wstrząsając.

Po zakończeniu ogrzewania zawartość kolby sączy się na gorąco i pozostawia przesącz na kilka godzin do krystalizacji, co pewien czas mieszając. Następnie chłodzi się przez pół godziny w mieszaninie oziębiającej, szybko odsącza wydzielony osad na lejku sitowym i przemywa 3—5 razy po 1,5 ml zimnego bezwodnego benzenu do zaniku zapachu kwasu octowego. Osad suszy się na powietrzu w temp. pokojowej lub w temp. 35—40° do zupełnego zaniku zapachu benzenu (3).

Otrzymuje się 9,5—12,4 g (75—90% wyd. teor.) bezbarwnego krystalicznego produktu o temp. topn. 134—136°.

Uwagi

1. Bezwodnik octowy powinien być świeżo destylowany, temp. wrz. 139°.

2. Benzen należy suszyć początkowo chlorkiem wapniowym, a następnie sodem.

3. Usunięcie benzenu przyśpiesza umieszczenie produktu w eksykatorze nad wiórkami parafinowymi.

Piśmiennictwo. *Bobrański B.:* Preparatyka organiczna środków leczniczych, Warszawa 1953, PZWL, str. 177.

Metoda 2

Odczynniki		Aparatura	
Kwas salicylowy bezw.	3 g	2 kolby stożkowe	25, 50 ml
Bezwodnik octowy	4,5 g	Mały lejek sitowy	
Kwas siarkowy stęż.	2 krople	Kolba ssawkowa	
Alkohol etylowy	10 ml		

Do kolby stożkowej poj. 25 ml wprowadza się, mieszając, 3 g bezw. kwasu salicylowego, 4,5 g świeżo destylowanego bezwodnika octowego (1) i 2 krople stęż. kwasu siarkowego. Zawartość kolby ogrzewa się 15—20 min. na łaźni wodnej do temp. 50—60°, przy jednoczesnym mieszaniu (najlepiej termometrem). Następnie pozostawia się do ochłodzenia co pewien czas mieszając, po czym zawartość kolby wylewa do 45 ml wody, dokładnie miesza, odsącza wydzielony osad i suszy.

Surowy produkt oczyszcza się w następujący sposób: otrzymany osad rozpuszcza się w 10 ml gorącego alkoholu, sączy, wlewa do około 25 ml gorącej wody (2) i pozostawia do krystalizacji.

Otrzymuje się 3,5—3,7 g (90—95% wyd. teor.) pięknych bezbarwnych igieł, temp. topn. 135—136° (3).

Uwagi

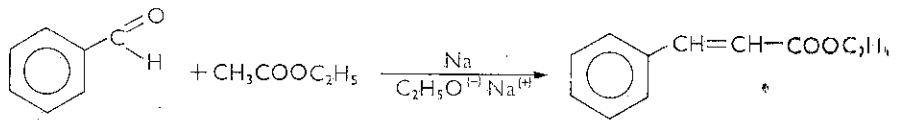
1. Temp. wrz. 139°.

2. Jeżeli po wylaniu do gorącej wody wydzieli się osad, należy ogrzać do uzyskania klarownego roztworu, po czym pozostawia się do krystalizacji. Surowy kwas acetylosalicylowy może być również przekrystalizowany z 50% kwasu octowego.

3. Kwas acetylosalicylowy ulega rozkładowi podczas ogrzewania i dlatego nie wykazuje ostrej temperatury topnienia. Temperatura rozkładu waha się od 128—135°, t. topn. 135—136°.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 1015.

4.9.19. CYNAMONIAN ETYLU



Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd benzoesowy	21,2 g	Kolba trójszyjna	500 ml
Sód metaliczny	4,7 g	Chłodnica zwrotna	
Octan etylu bezw.	100 g	Mieszadło mechaniczne	
Etanol bezw.	1 g	Wkraplacz	50 ml
Eter etylowy bezw.	20 ml	Parownica	
Kwas octowy lodowaty	45 g	Rozdzielacz	500 ml
Octan etylu	25 g	Kolba stożkowa	200 ml
Kwas solny stęż.	75 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym	
Siarczan sodowy bezw.	30 g	ciśnieniem (ryc. 64)	

Do kolby trójszyjnej poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną z wkraplaczem (1) i termometr, umieszczonej w łaźni oziębiającej z lodem, wprowadza się 100 g bezwodnego octanu etylu i 1 g bezwodnego etanolu (2). Zawartość kolby chłodzi się do temp. 0° i dodaje 4,7 g drobno pokrajanego sodu metalicznego (3). Następnie, mieszając, wkrapla się 21,2 g (0,2 mola) świeżo destylowanego aldehydu benzoesowego (4) w ciągu ok. 1,5 godz., utrzymując temperaturę w granicach 0—5° (5).

Po wkropleniu całej ilości aldehydu benzoesowego miesza się nadal, aż do rozpuszczenia całej ilości sodu (ok. 1 godz.), po czym dodaje 45 g lodowatego kwasu octowego, a następnie taką samą ilość wody (6). Po wymieszaniu zawartość kolby przenosi się do rozdzielacza.

Warstwę estrową oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje 25 ml octanu etylu. Warstwy organiczne łączy się, przemywa 150 ml rozcieńczonego kwasu solnego (1 : 1) i suszy bezw. siarczanem sodowym.

Po oddzieleniu od środka suszącego roztwór przenosi się do kolby Claisena, oddestylowuje octan etylu z łaźni wodnej, a pozostałość pod-

dając destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 126—131°/6 mm Hg.

Otrzymuje się 20—25 g (57—71% wyd. teor.) cynamonianu etylu w postaci bezbarwnej, przyjemnie pachnącej cieczy.

Uwagi

1. Wkraplacz powinien być umieszczony u wylotu chłodnicy w korku z bocznym wycięciem.

2. Sposób przygotowania bezwodnego octanu etylu podano na str. 298, bezwodnego etanolu na str. 155.

3. Po usunięciu utlenionej powierzchni i zważeniu, krojenie sodu należy wykonać bezpośrednio przed użyciem do reakcji. Czynność tę należy wykonać szybko, ewentualnie w bezwodnym eterze, w parownicy. Powierzchnia sodu powinna pozostać lśniąca, metaliczna.

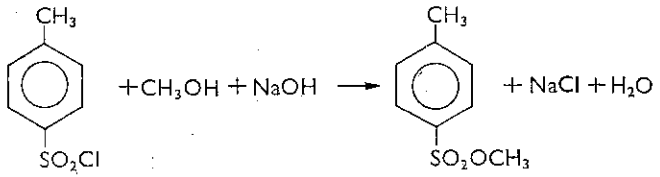
4. Temp. wrzenia aldehydu benzoesowego wynosi 176—178°.

5. Przekroczenie temperatury 10° powoduje znaczne zmniejszenie wydajności.

6. W przypadku obecności kawałków nie przereagowanego sodu dodawanie wody powoduje zapalanie się sodu.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 732.

4.9.20. p-TOLUENOSULFONIAN METYLU (ODCZ.)



Odczynniki		Aparatura	
Chlorek kwasu p-toluenosulfonowego	40 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Metanol	40 g	Mieszadło mechaniczne	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 25%	34 g	Wkraplacz	50 ml
Chlorek wapniowy bezw.		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 64)	

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr sięgający prawie do dna, umieszcza się 40 g (0,21 mola) chlorku kwasu p-toluenosulfonowego i 40 g metanolu. Mieszając i równocześnie chłodząc z zewnątrz, wkrapla się 34 g 25% roztworu wodorotlenku sodowego. Szybkość wkraplania reguluje się w ten sposób, aby temperatura mieszaniny reagującej utrzymywała się w granicach 23—27°. Po wprowadzeniu całej ilości wodorotlenku miesza się jeszcze

przez 15 min. i sprawdza odczyn (papierek lakmusowy). Odczyn powinien być słabo alkaliczny, w przypadku odczynu kwaśnego należy dodać kilka kropli roztworu wodorotlenku sodowego.

Mieszaninę reagującą pozostawia się na kilka godzin, następnie oddziela dolną warstwę estrową od górnej wodnoalkoholowej. Warstwę estrową przemywa się wodą, dokładnie oddziela i suszy bezw. chlorkiem wapniowym.

Po odsączeniu środka suszącego przesącz destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 160—163°/10 mm Hg.

Otrzymuje się 28 g (72% wyd. teor.) p-toluenosulfonianu metylu, w postaci gęstej, jasnożółtej cieczy o charakterystycznym zapachu (2).

Uwagi

1. Użycie czystego, świeżo destylowanego pod zmniejszonym ciśnieniem p-toluenosulfochlorku (t. wrz. 145—146°/15 mm Hg) pozwala na uzyskanie wydajności w granicach 90%.

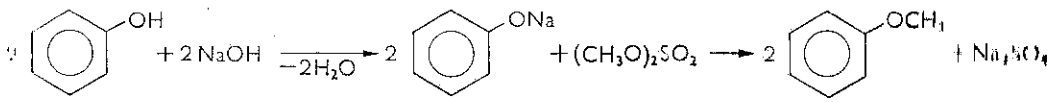
2. p-Toluenosulfonian metylu po dokładnym oziębieniu w lodzie krzepnie na krystaliczną masę. Czysty ester topi się w temp. 25—27°.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 146.

4.10. ETERY

4.10.1. ANIZOL

(Metoksybenzen, Eter metylowy fenolu)



Odczynniki		Aparatura	
Wodorotlenek sodowy	8,4 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Fenol	18,8 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Siarczan dwumetylu	25,2 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy 10%		Wkraplacz	25 ml
Siarczan magnezowy bezw. lub chlorek wapniowy bezw.		Rozdzielacz	150 ml
		Kolba stożkowa	25 ml
		Zestaw do destylacji zwykłej (kolba destylacyjna 25 ml)	

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszcza się 18,8 g (0,2 mola) fenolu i roztwór 8,4 g wodorotlenku sodowego w 80 ml wody. Utworzony roztwór miesza się i oziębia (lodem z solą) do temp. 5°, po czym wkrapla powoli (przez około 1,5 godz.), w dalszym ciągu mieszając i chłodząc, 25,2 g siarczanu dwumetylu (1), a następnie ogrzewa 2 godz. na łaźni wodnej.

Po ochłodzeniu przenosi się zawartość kolby do rozdzielacza, oddziela górną oleistą warstwę (2), przemywa wodą, dwukrotnie 10% kwasem siarkowym, ponownie wodą (3) i suszy siarczanem magnezowym lub chlorkiem wapniowym. Wysuszony surowy produkt oczyszcza się przez destylację i zbiera frakcję wrzącą w temp. 152—154°.

Otrzymuje się 14,8—16 g (70—74% wyd. teor.) bezbarwnego płynu o charakterystycznym zapachu.

Uwagi

1. Siarczan dwumetylu jest silną trucizną. Z tego powodu syntezę należy przeprowadzić pod dobrze działającym wyciągiem.

2. Z warstwy wodnej można dodatkowo otrzymać niewielką jeszcze ilość (ok. 1 g) anizolu, stosując ekstrakcję eterem. Ma to praktyczne znaczenie przy wykonywaniu syntezy w znacznie większej skali.

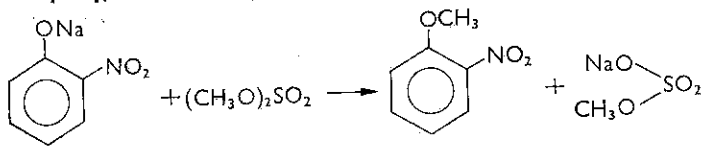
3. Woda po przemyciu anizolu powinna mieć odczyn obojętny (lakmus).

Z uwagi na bardzo zbliżone ciężary właściwe wody i anizolu (c. wł. w temp. 20° 0,996) podczas przemywania wodą, zwłaszcza przy wstrząsaniu, może utworzyć się emulsja. W tym przypadku należy dodać niewielką ilość chlorku sodowego, co zwiększy różnicę ciężarów właściwych warstw i ułatwi rozdzielenie.

Piśmiennictwo. *Vogel. A. I.:* A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 640.

4.10.2. o-NITROANIZOL

(Eter metylowy, o-nitrofenolu)



Odczynniki

o-Nitrofenolan sodowy	30 g
Toluen bezw.	10 ml
Siarczan dwumetylu	30 ml
Wodorotlenek sodowy	
Benzen lub eter	
Chlorek wapniowy bezw.	

Aparatura

Kolba kulista	150 ml
Chłodnica zwrotna	
Rurka z $CaCl_2$	
Łaźnia olejowa	
Kolba stożkowa	500 ml
Rozdzielacz	500 ml
Kolba destylacyjna	100 ml
Chłodnica Liebiga	
Wkraplacz	50 ml
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 50—75 ml — ryc. 64)	

W kolbie kulistej poj. 150 ml umieszcza się 30 g (0,19 mola) świeżo przygotowanego, dokładnie sproszkowanego i wysuszonego w temp. 105°

o-nitrofenolanu sodowego (1), dodaje 10 ml toluenu (2), 24 ml świeżo destylowanego siarczanu dwumetylu (3) i dokładnie miesza.

Następnie kolbę łączy się z chłodnicą zwrotną, w której zawiesza się termometr w ten sposób, aby zbiornik z rtęcią był zanurzony w mieszaninie substratów. Wylot chłodnicy należy zaopatrzyć w rurkę z chlorkiem wapniowym. Mieszaninę reagującą ogrzewa się w łaźni olejowej o temp. 110—120° (4), do zmiany intensywnie czerwonego zabarwienia w brunatne (45—60 minut).

Po ochłodzeniu dodaje się 200 ml wody, miesza i przenosi otrzymany płyn z osadem do kolby stożkowej, spłukując pozostałość niewielką ilością wody, po czym alkalizuje roztworem wodorotlenku sodowego do pH 10 i ogrzewa do wrzenia. Po oziębieniu przenosi się uzyskany płyn do rozdzielacza i ekstrahuje benzenem (5 razy 50 ml).

Ekstrakt benzenowy suszy się dokładnie chlorkiem wapniowym, sączy i oddestylowuje benzen z łaźni elektrycznej przy użyciu kolby destylacyjnej poj. 100 ml z wkraplaczem (ryc. 39). Pozostałość przenosi się do kolby Claisena (50—75 ml) i poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając trakcję wrzącą w temp. 158—160°/35—38 mm Hg lub 146—148°/20 mm Hg.

Otrzymuje się 21—24 g (74—84% wyd. teor.) złocistożółtej cieczy o swoistym zapachu.

Uwagi

1. o-Nitrofenolan sodowy otrzymuje się przez dodanie do zimnego nasyconego alkoholowego roztworu 28 g o-nitrofenolu, 10 g 20% alkoholowego roztworu wodorotlenku sodowego. Powstały czerwony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością alkoholu etylowego, przenosi na parownicę i suszy początkowo na łaźni wodnej, a następnie w suszarce w temp. 105°. Do reakcji należy użyć osad jeszcze ciepły.

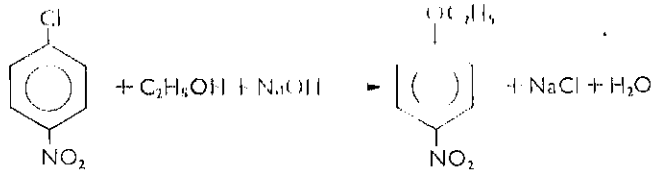
2. Toluen powinien być uprzednio wysuszony chlorkiem wapniowym.

3. Siarczan dwumetylu należy oczyścić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem; zbiera się frakcję wrzącą w temp. 85—90°/25—30 mm Hg. Ze względu na dużą toksyczność związku, destylację należy przeprowadzić pod wyciągiem.

4. Temperatura 110—120° powinna być ściśle przestrzegana, ponieważ po zapoczątkowaniu reakcji temperatura gwałtownie wzrasta, należy ją regulować przez chwilowe wyjęcie kolby z łaźni.

Piśmiennictwo. *Vaniņo L.:* Handbuch der präparativen Chemie, Org. T. 1937.

4.10.3. p-NITROFENETOL



Odczynniki		Aparatura	
Wodorotlenek sodowy	10 g	Kolba trójszyjna	750 ml
Alkohol etylowy	335 ml	Mieszadło mechaniczne z uszczel-	
Dwutlenek manganu	15,7 g	nieniem rtęciowym	
p-Nitrochlorobenzen	15,7 g	Chłodnica zwrotna	
		Chłodnica Liebiga	
		Zestaw do destylacji z przegrzaną parą wodną (kolba poj. 1,5 l)	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie trójszyjnej poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się 10 g sproszkowanego wodorotlenku sodowego w 335 ml alkoholu etylowego, a następnie dodaje 15,7 g dwutlenku manganu i 15,7 g (0,1 mola) p-nitrochlorobenzenu.

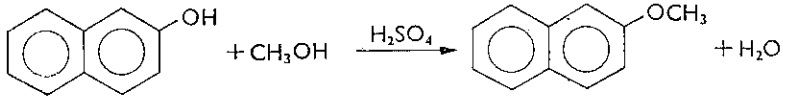
Zawartość kolby ogrzewa się, jednocześnie mieszając, na łaźni wodnej przez 15 godzin, po czym przenosi do kolby kulistej długoszyjnej poj. 1,5 l i oddestylowuje z łaźni wodnej nadmiar alkoholu etylowego. Pozostałość poddaje się destylacji z parą wodną przegrzaną do temp. 180—200°, odsącza wydzielony produkt na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się około 13 g (78% wyd. teor.) p-nitrofenetolu w postaci jasnożółtych kryształów o charakterystycznym zapachu i temp. topn. 57—58°.

W celu dalszego oczyszczenia można zastosować krystalizację z etanolu.

Piśmiennictwo. J. Sci and Research (India) 4, 369 (1945); Chem. Abs. 40, 6448 (1946).

4.10.4. ETER METYLOWY β-NAFTOLU
(Nerolina II, Jara-Jara)



Odczynniki		Aparatura	
β-Naftol	2,5 g	Kolba kulista	20 ml
Metanol bezw.	2,5 g	Chłodnica zwrotna	
	(3,2 ml)	Łaźnia olejowa	
Kwas siarkowy stęż.	1 g	Kolba stożkowa	
	(0,55 ml)	Zestaw do destylacji z parą wodną	mi-
Wodorotlenek sodowy	0,5 g	kro (ryc. 86)	
Metanol	8 ml	Mikrosączek	

W kolbie kulistej poj. 20 ml umieszcza się 2,5 g β-naftolu, 2,5 g (3,2 ml) bezw. metanolu, 1 g (0,55 ml) stęż. kwasu siarkowego i ogrzewa przez 5 godz. pod chłodnicą zwrotną na łaźni olejowej lub piaskowej w temp. 120° (termometr zanurzony w oleju). Po tym czasie gorącą mieszaninę wlewa się do 25 ml wody i po zestaleniu warstwy oleistej dekantuje wodę. Celem usunięcia nie przereagowanego β-naftolu dodaje się 10 ml 5% roztworu wodorotlenku sodowego, ogrzewa do stopienia, wstrząsa, chłodzi do ponownego zestalenia, po czym dekantuje wodny płyn alkaliczny.

Z kolei, postępując analogicznie, przemywa się dwukrotnie 20 ml porcjami wody. Surowy produkt oczyszcza się przez destylację z parą wodną. Po dokładnym ochłodzeniu destylatu odsącza się wydzielony osad i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się ok. 2 g (66% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego produktu o swoistym intensywnym zapachu i temp. topn. 71—72°.

Jeżeli otrzymana nerolina nie wykazuje właściwej temperatury topnienia, należy ją oczyścić dodatkowo przez krystalizację z metanolu (4 ml/1 g) (1).

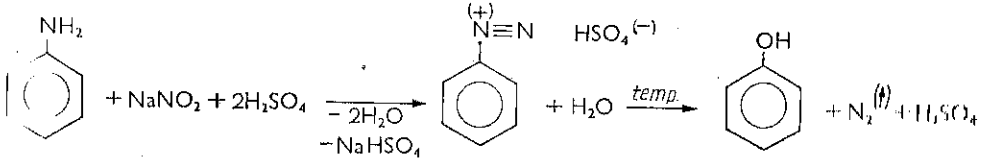
Uwaga

1. Surową, dobrze wysuszoną nerolinę można również oczyszczać przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, najwygodniej w rurce trójkulowej (por. str. 85, ryc. 80), zbierając frakcję wrzącą w temp. ok. 168 do 175°/20 mm Hg.

Piśmiennictwo. *Bobrański B.:* Preparatyka organicznych środków leczniczych, Warszawa 1953, PZWL, str. 103; Preparatyka organiczna, Praca zbiorowa, Warszawa 1954, PWT, str. 415.

4.11. FENOLE I POCHODNE

4.11.1. FENOL



Odczynniki		Aparatura	
Anilina	18,6 g	Kolba kulista szerokoszyjna	1 l
Kwas siarkowy stęż.		Mieszadło mechaniczne	
(d. wł. 1,84)	40 g	Wkraplacz	50 ml
Azotyn sodowy	13,8 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	

Chlorek sodowy	30 g	Rozdzielacz	750 ml
Eter etylowy		Kolba stożkowa	200 ml
Węglan potasowy bezw. lub siarczan magnezowy bezw.		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (kolba destylacyjna 25 ml)	
		Chłodnica powietrzna	

Do kolby kulistej, szerokoszyjnej poj. 1 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wprowadza się 170 ml wody i ostrożnie 40 g stęż. kwasu siarkowego. Do gorącego roztworu dodaje się 18,6 g (0,2 mola) świeżo destylowanej aniliny (1), lekko ogrzewa do całkowitego rozpuszczenia aminy, dodaje 170 ml wody i silnie mieszając oziębia do temperatury 5°. Wytrąca się drobnokrystaliczny osad siarczanu aniliny.

Do otrzymanej zawiesiny wkrapla się powoli, mechanicznie mieszając i utrzymując temperaturę w granicach 0° do 5°, roztwór 13,8 g azotynu sodowego w 30 ml wody. Zakończenie reakcji dwuazowania należy sprawdzić papierkiem jodoskrobiowym (por. uw. 2, str. 248) (2).

Roztwór soli dwuazoniowej pozostawia się w temperaturze pokojowej na 30 min. (w celu dokończenia reakcji dwuazowania), a następnie ogrzewa w łaźni wodnej w temp. 40—50° do zaprzestania wydzielania pęcherzyków azotu (15—20 min.) (3).

Otrzymany płyn poddaje się destylacji z parą wodną (ryc. 83), a destylat (ok. 500 ml) przenosi do rozdzielacza, dodaje ok. 30 g chlorku sodowego, miesza do całkowitego rozpuszczenia i ekstrahuje 3 razy po 50 ml eteru. Połączone wyciągi eterowe suszy się węglanem potasowym lub siarczanem magnezowym, sączy od środka suszącego i oddestylowuje eter z kolby destylacyjnej poj. 25 ml zaopatrzonej we wkraplacz (ryc. 39). Pozostałość destyluje się pod zwykłym ciśnieniem przy użyciu chłodnicy powietrznej (4), zbierając frakcję wrzącą w temp. 180—183°.

Otrzymuje się 10—12 g (53—64% wyd. teor.) bezbarwnego, szybko krystalizującego produktu, t. topn. 43°.

Uwagi

1. Anilinę należy przedestylować z dodatkiem pyłu cynkowego; t. wrz. 184°.

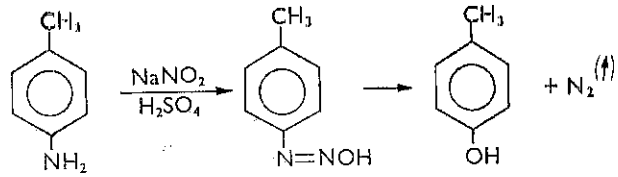
2. Roztwór soli dwuazoniowej powinien być klarowny.

3. W przypadku podwyższenia się temperatury powyżej 50° należy zawartość kolby chłodzić wodą.

4. Można również zastosować destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 625.

4.11.2. p-KREZOL



Odczynniki		Aparatura	
p-Toluidyna	27 g	Kolba kulista	1000 ml
Kwas siarkowy stęż.	49 g	Mieszadło mechaniczne	
Azotyn sodowy	18 g	Wkraplacz	
Chlorek sodowy	20 g	Zestaw do destylacji z parą wodną (ryc. 83)	
Eter etylowy	150 ml	Rozdzielacz	500 ml
Siarczan sodowy bezw.		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (ryc. 39).	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 50 ml; ryc. 64)	

W kolbie kulistej poj. 1000 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się 200 ml wody, a następnie dodaje powoli, mieszając, 49 g stęż. kwasu siarkowego. Po ostygnięciu otrzymanego roztworu kwasu wprowadza się 27 g (0,25 mola) p-toluidyny, w dalszym ciągu mieszając (1). Z kolei dodaje się jeszcze 200 ml wody i oziębia w lodzie do 5°. W dalszym ciągu energicznie mieszając przeprowadza się reakcję dwuazowania, wkraplając zimny roztwór 18 g azotynu sodowego w 35 ml wody.

Przebieg reakcji należy sprawdzać za pomocą papierka jodoskrobiowego (por. str. 248). Po zakończeniu dodawania azotynu sodowego roztwór soli dwuazoniowej pozostawia się w temperaturze pokojowej na 30 minut, a następnie ogrzewa łagodnie w ciągu 15 min. na łaźni wodnej w temp. do 50° (2). W tym czasie obserwuje się wydzielanie pęcherzyków azotu.

Po zakończeniu wydzielania azotu przeprowadza się destylację z parą wodną i zbiera ok. 400 ml destylatu. Destylat nasyca się chlorkiem sodowym (ok. 20 g) i ekstrahuje trzykrotnie 50 ml porcjami eteru. Połączone wyciągi eterowe suszy się bezw. siarczanem sodowym (lub magnezowym), oddziela od środka suszącego i oddestylowuje eter (zestaw, ryc. 39). Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 108—110°/16 mm Hg.

Otrzymuje się 15 g (56% wyd. teor.) bezbarwnego, ciekłego lub krystalicznego produktu (3) o temp. topn. 33° i temp. wrzenia ok. 200° (pod zwykłym ciśnieniem).

Uwagi

1. W przypadku nieuzyskania całkowitego rozpuszczenia p-toluidyny, należy mieszaninę lekko ogrzać.

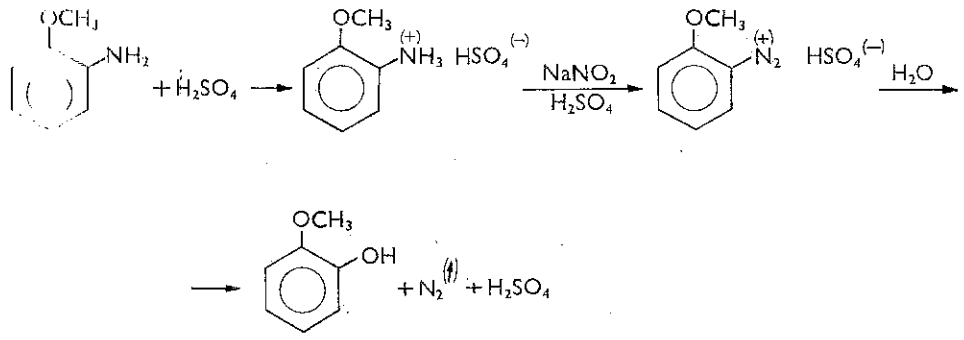
2. Temperatura nie powinna przekroczyć 55°.

3. p-Krezol nie wykazuje skłonności do krystalizacji. Dla osiągnięcia zestalenia należy stosować chłodzenie w lodzie oraz dodanie kryształka czystego p-krezolu (zaszczepienie).

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 588.

4.11.3. GWAJAKOL

(Eter metylowy pirokatechiny)



Odczynniki		Aparatura	
o-Anizydyna	12 g	Kolba trójszyjna	750 ml
Kwas siarkowy 50%	25,2 g	Mieszadło mechaniczne	
Azotyn sodowy	6,8 g	Zestaw do destylacji z parą wodną	
Siarczan miedziowy kryst.	206 g	(ryc. 83)	
Kwas siarkowy 98%	7,2 g	Rozdzielacz	200 ml
Benzen	90 ml	Chłodnica zwrotna (krótka)	
Chlorek sodowy		z długą nóżką	
Siarczan sodowy bezw.		Chłodnica Liebiga	
Kwas siarkowy 20%		Zlewka	200 ml
Wodorotlenek sodowy		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 64)	

W kolbie trójszyjnej poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, krótką chłodnicę zwrotną z długą nóżką (1) oraz szeroką, zgiętą rurkę połączoną z chłodnicą Liebiga, umieszcza się 206 g kryst. siarczanu miedziowego, 240 ml wody i 7,2 g 98% kwasu siarkowego. Zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze 102—105°, do czasu przygotowania roztworu soli dwuazoniowej.

W zlewce poj. 200 ml umieszcza się 12 g (0,1 mola) świeżo destylowanej o-anizydyny (2), 25,2 g 50% kwasu siarkowego oraz 40 g drobno potłuczonego lodu. Zlewkę wstawia się do mieszaniny oziębiającej i kroplami, mieszając, dodaje ok. 6,8 g azotynu sodowego w postaci 20% wodnego roztworu do rekacji na papierek jodoskrobiowy (3) i papierek Kongo. Temperaturę mieszaniny podczas dodawania azotynu należy utrzymywać poniżej 0°.

Otrzymany roztwór siarczanu o-metoksybenzenodwuazoniowego chłodzi się do temp. 10° i w postaci półstałej masy wprowadza w ciągu ok. 30 min. przez chłodnicę zwrotną do wrzącego roztworu siarczanu miedziowego (4), cały czas intensywnie mieszając. Powstający gwajakol oddestylowuje się bezpośrednio z mieszaniny reagującej z parą wodną. Po dodaniu całej ilości związku dwuazoniowego destylację prowadzi się jeszcze przez godzinę.

Mleczny, z żółtymi oleistymi kroplami destylat (ok. 300 ml) alkalizuje się 50% roztworem wodorotlenku sodowego (papierek lakmusowy) i ponownie poddaje destylacji z parą wodną w celu oddzielenia niefenolowych zanieczyszczeń. Destylacja trwa 30—40 min.

Pozostałość w kolbie zakwasza się rozc. kwasem siarkowym (papierek Kongo) i destyluje jeszcze raz wydzielony gwajakol z parą wodną w ciągu ok. 1 godz.

Destylat (ok. 100 ml) nasyca się chlorkiem sodowym, po czym przenosi do rozdzielacza poj. 200 ml i ekstrahuje 3-krotnie 30 ml porcjami benzenu. Połączone ekstrakty benzenowe suszy się siarczanem sodowym, benzen oddestylowuje z łaźni elektrycznej bezpośrednio z kolby Claisena (poj. 50 ml) z wkraplaczem, a pozostałość poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 109—110°/28 mm Hg.

Otrzymuje się ok. 9 g (73% wyd. teor.) gwajakolu w postaci bezbarwnej lub jasnożółtej cieczy, krzepnącej w temp. poniżej 15° na krystaliczną masę o temp. topn. 33°.

Uwagi

1. Nóżkę chłodnicy należy zanurzyć w roztworze siarczanu miedziowego, poniżej poziomu roztworu. Część chłodnicy znajdującą się w kolbie należy zaizolować np. kilkoma korkami, aby wkraplany roztwór dwuazoniowy nie uległ zbyt szybkiemu ogrzaniu. Dla uzyskania możliwie niskiej temperatury wody w chłodnicy, wąż prowadzący do kranu należy umieścić w naczyniu z mieszaniną oziębiającą.

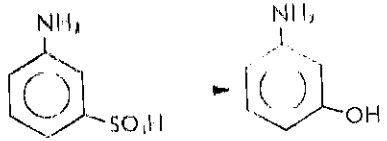
2. Temperatura wrzenia o-anizydyny wynosi 223—225°.

3. Wykonanie próby por. str. 248. Należy starannie unikać nadmiaru azotynu sodowego — zabarwienie papierka jodoskrobiowego powinno być jasnofioletowe.

4. Roztwór należy dodawać z taką szybkością, aby temperatura nie opadła poniżej temperatury wrzenia i aby tworząca się piana nie dostawała się do nóżki chłodnicy.

Piśmiennictwo. *Schwyzer J.*: Die Fabrikation pharmazeutischer und chemischtechnischer Produkte, Berlin 1931, str. 209; *Bobrański B.*: Preparatyka organicznych środków leczniczych, Warszawa 1953, PZWL, str. 208.

4.11.4. m-AMINOFENOL



Odczynniki		Aparatura	
Kwas metanilowy	15 g	Tygiel niklowy	100 ml
Wodorotlenek sodowy	30 g	Mieszadło mechaniczne	
Wodorotlenek potasowy	9 g	Parownica ze stopem Wooda	
Eter etylowy	500 ml	(lub łaźnia olejowa)	
Węglan sodowy	8 g	Lejek sitowy	
Węgiel aktywny		Kolba ssawkowa	
Kwas solny stęż.		Rozdzielacz	250 ml
		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (ryc. 39)	
		Lejek do sączenia na gorąco	

W tyglu niklowym poj. 100 ml, umieszczonym na łaźni olejowej (lub w stopie Wooda), stapia się 30 g wodorotlenku sodowego i 9 g wodorotlenku potasowego. Stop ogrzewa się do temp. 250° i, mieszając mechanicznie, dodaje porcjami 15 g (0,087 mola) kwasu metanilowego (1). Po dodaniu całej ilości ogrzewa się 15 min. w temp. 253—255° (2).

Po ochłodzeniu stop rozpuszcza się w wodzie (3), zakwasza stęż. kwasem solnym (papierek lakmusowy) i odsącza od stałych produktów. Do przesączu dodaje się węglanu sodowego do reakcji alkalicznej (ok. 8 g) i ekstrahuje kilkakrotnie eterem (4). Po oddestylowaniu eteru pozostaje produkt w postaci brunatnych, twardych kryształków, który oczyszcza się przez krystalizację z wody, z dodatkiem węgla aktywnego (1 g/4 ml).

Otrzymuje się ok. 6 g (60% wyd. teor.) surowego produktu w postaci brunatnych kryształów o temp. topn. 118—121° (5).

Dalsze oczyszczenie m-aminofenolu można uzyskać przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając destylat w temp. 155—150°/15 mm Hg (6). Straty podczas destylacji wynoszą ok. 30%. Oczyszczony m-aminofenol topi się w temp. 120—121°.

Uwagi

1. Kwas metanilowy suszy się uprzednio do stałej wagi w eksykatorze próżniowym.

2. Temperaturę należy utrzymywać ściśle w podanych granicach, ponieważ niewielki nawet wzrost temperatury może spowodować bardzo szybki rozkład i zwęglenie produktu.

3. Należy użyć ok. 70 ml wody.

4. Lepszym sposobem ekstrakcji jest perforacja — por. ryc. 98, str. 116.

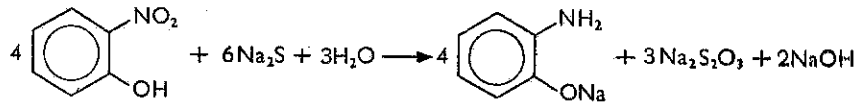
5. m-Aminofenol o podanym stopniu czystości nadaje się do wielu celów, np. do syntezy kwasu p-aminosalicylowego.

6. Ze względu na łatwą krzepliwość m-aminofenolu do destylacji używa się zestawu (ryc. 64) bez stosowania chłodnicy wodnej.

Piśmiennictwo. *Meyer A.*: Sundmad, Ber. 32, 2113 (1899).

Uzupełnienia i modyfikacje przepisu opracowano w Katedrze Chemii Organicznej AM w Łodzi.

4.11.5. o-AMINOFENOL



Odczynniki		Aparatura	
o-Nitrofenol	10 g	Zlewka	100 ml
Siarczek sodowy kryst.	40 g	Kolba stożkowa	250 ml
Podsiarczyn sodowy	1,5 g	Lejek sitowy	
Dwutlenek węgla (gaz)		Kolba ssawkowa	
Węgiel aktywny			

W zlewce poj. 100 ml, umieszczonej na siatce azbestowej, stapia się 40 g kryst. siarczku sodowego, po czym ogrzewa stop do temp. 125°. W tej temperaturze dodaje się ostrożnie (pod wyciągiem), porcjami po ok. 1 g, mieszając, 10 g o-nitrofenolu w ciągu ok. 15 min. i stopniowo podgrzewa do temp. 140°. Po zaniku czerwonego zabarwienia powstającego po dodaniu każdej porcji nitrofenolu, utworzoną brunatną, gęstą masę przenosi się do ok. 120 ml wody zawierającej 1,5 g podsiarczynu sodowego ($Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$) i spłukuje zlewkę ok. 30 ml wody.

Otrzymany roztwór odbarwia się węglem aktywnym (ok. 2 g), ogrzewa w temperaturze wrzenia przez kilka minut i sączy na gorąco. Przesącz, po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, wysyca się gazowym CO_2 w ciągu ok. 1 godz., do całkowitego wytrącenia osadu. Następnie oziębia się w wodzie z lodem, odsącza wydzielony jasnoszary, krystaliczny osad na lejku sitowym, przemywa dokładnie wodą, odciska i suszy w eksykatorze próżniowym (1).

Otrzymuje się 6—7,5 g (77—96% wyd. teor.) krystalicznego, zazwyczaj ciemno zabarwionego produktu o temp. topn. 168—170° (sublimacja i częściowy rozkład).

Uwaga

1. Z powodu bardzo dużej skłonności do utleniania wydzielony o-aminofenol już w czasie sączenia silnie ciemnieje. Przechowywany ciemnieje dalej, przybierając barwę czarnobrunatną. Produkt taki może być użyty jako materiał wyjściowy do dalszej przeróbki, np. do syntezy 8-hydroksychinoliny.

Nie utleniony, jasny produkt otrzymuje się wykonując wszystkie czyn-

ność możliwie bez dostępu światła i powietrza (sączenie, suszenie i przechowywanie w atmosferze CO_2 i w ciemnym szkle).

Piśmiennictwo. *Ullmann F.*: Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 9, Berlin-Wien 1921, str. 47, 51; *Vidal H. R.*: DRP 95755.

Syntezy analogiczne

4.11.6. p-AMINOFENOL

p-Aminofenol otrzymuje się przez stapianie krystalicznego siarczku sodowego z p-nitrofenolanem sodowym, przygotowanym w sposób podany poniżej.

Do 13,9 g (0,1 mola) p-nitrofenolu rozpuszczonego w możliwie najmniejszej ilości etanolu, dodaje się, mieszając, 10% etanolowy roztwór 5 g wodorotlenku sodowego. Wytrącony osad odsącza się, przemywa małą ilością etanolu i suszy w temperaturze poniżej 100° (przegrzanie grozi eksplozją).

14,6 g (0,072 mola) wysuszonego p-nitrofenolanu sodowego stapia się z 40 g kryst. siarczku sodowego, przeprowadzając reakcję ściśle analogicznie (czas, temperatura), jak podano dla syntezy o-aminofenolu (str. 283).

Otrzymuje się 6,5 g (83% wyd. teor.) p-aminofenolu w postaci prawie czarnego, krystalicznego proszku (1), o temp. topn. 180—184° (sublimacja, częściowy rozkład).

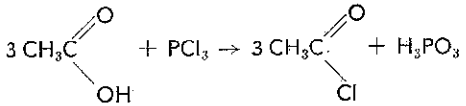
Uwaga

1. p-Aminofenol wykazuje jeszcze większą niż izomer orto skłonność do utleniania na powietrzu i świetle, a w związku z tym silnie ciemnieje (por. uw. 1, str. 283).

Piśmiennictwo. *Ullmann F.*: Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 9. Berlin-Wien 1921, str. 51; *Vidal H. R.*: DRP 95755.

4.12. HALOIDKI ACYLOWE. BEZWODNIKI

4.12.1. CHLOREK ACETYLU



Odczynniki

Kwas octowy lodowaty	60 g
Trójchlorek fosforu	40 g

Aparatura

Zestaw do destylacji z zabezpieczeniem od dostępu wilgoci (ryc. 36 — kolba dest. poj. 200 ml)
Wkraplacz

Do kolby destylacyjnej poj. 200 ml z wkraplaczem (stanowiącej część zestawu ryc. 36) wprowadza się 60 g (1 mol) lodowatego kwasu octowego, a następnie wkrapla 48 g trójchlorku fosforu, jednocześnie chłodząc z zewnątrz zimną wodą (1). Po zakończeniu żywo przebiegającej, samorzutnej reakcji, zawartość kolby ogrzewa się na łaźni wodnej w temp. 40—50°, aż do wyraźnego zmniejszenia się ilości wydzielanego gazowego chlorowodoru. W tym czasie mieszanina rozdziela się na dwie warstwy warstwę górną (2) oddestylowuje się z wrzącej łaźni wodnej (3).

Otrzymany surowy produkt oczyszcza się z kolei przez destylację, używając zestawu podanego na ryc. 36. Zbiera się frakcję wrzącą w temp. 48—53°, którą należy przedestylować powtórnie z dodatkiem kilku kropel lodowatego kwasu octowego (4).

Otrzymuje się ok. 43 g (55% wyd. teor.) chlorku acetylu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym, ostrym zapachu. Produkt, z uwagi na dużą lotność i łatwość hydrolizy, należy przechowywać w butelce zamkniętej korkiem na szlif i zaparafinowanej.

Uwagi

1. Zestaw należy umieścić pod wyciągiem, wszystkie połączenia dokładnie uszczelnić np. parafiną, ponieważ PCl_3 i chlorek acetylu są związkami silnie drażniącymi błony śluzowe.

2. Warstwę dolną stanowi kwas fosforawy.

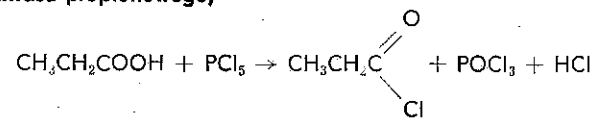
3. Przez chłodnicę należy przepuszczać silny strumień wody z uwagi na znaczną lotność chlorku acetylu.

4. Dodanie kwasu octowego ma na celu rozłożenie nadmiaru trójchlorku fosforu, trudnego do oddzielenie przez destylację od chlorku acetylu, z powodu zbliżonej temperatury wrzenia (t. wrz. PCl_3 75,5°).

Piśmiennictwo. *Gattermann L., Wieland H.*: Preparatyka chemiczna organiczna (tłum. pol.), Kraków 1949, KTW, str. 126.

4.12.2. CHLOREK PROPIONYLU

(Chlorek kwasu propionowego)



Odczynniki

Kwas propionowy	60 g
Pięciochlorek fosforu	200 g

Aparatura

Kolba kulista (szlif)	500 ml
Nasadka dwuramienna (szlif)	
Chłodnica zwrotna (szlif)	
Wkraplacz (szlif)	

Zestaw do destylacji na szlify (ryc. 41) z rurką z bezw. chlorkiem wapniowym (kolba dest. poj. 250 ml)

Do kolby kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w nasadkę dwuramienną z wkraplaczem i chłodnicą zwrotną (por. ryc. 33) (1), wprowadza się 200 g pięciochlorku fosforu, a następnie wkrapla powoli 60 g (0,8 mola) świeżo destylowanego kwasu propionowego (2). W toku przebiegającej reakcji następuje wydzielanie gazowego chlorowodoru. Po zakończeniu wkraplania zawartość kolby ogrzewa się na łaźni wodnej o temp. 50—55° przez 2 godz., aż do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru.

Po zakończeniu reakcji usuwa się nasadkę dwuramienną, a kolbę włącza w zestaw podany na ryc. 41, łącząc boczny tubus przedłużacza z rurką z bezw. $CaCl_2$ i oddestylowuje (3) frakcję wrzącą do temp. 85°. Surowy produkt oczyszcza się destylując powtórnie. Zbiera się frakcję w granicach temp. 82—85°.

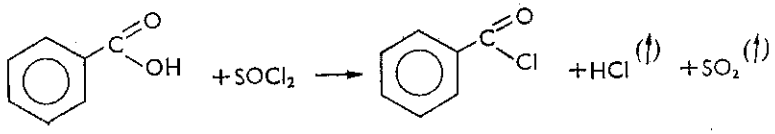
Otrzymuje się 45—50 g (60—66% wyd. teor.) chlorku propionylu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym, drażniącym zapachu.

Uwagi

1. Aparaturę należy umieścić pod wyciągiem.
2. Kwas propionowy wrze w temp. 137—138°.
3. Destylację można prowadzić ogrzewając kolbę na siatce azbestowej palnikiem lub z łaźni elektrycznej (por. str. 17).

Piśmiennictwo. *Vanino L.:* Handbuch der präparativen Chemie, Stuttgart 1937, str. 180.

4.12.3. CHLOREK BENZOILU



Odczynniki		Aparatura	
Kwas benzoesowy	24,5 g	Kolba kulista (szlif)	100—150 ml
Chlorek tionylu	62 ml	Chłodnica zwrotna (szlif)	
		Rurka z bezw. $CaCl_2$	
		Urządzenie do pochłaniania gazów (ryc. 17)	
		Łaźnia parafinowa	
		Deflegmator Vigreux	
		Lejek Babo	
		Zestaw do destylacji z zabezpieczeniem od dostępu wilgoci (2 kolby stożkowe 50 ml)	
		Chłodnica powietrzna	

W kolbie kulistej ze szlifem (poj. 250 ml) umieszcza się 24,5 g (0,2 mola) bezwodnego kwasu benzoesowego (1) i 62 ml chlorku tionylu. Kolbę łączy się z chłodnicą zwrotną (szlif) zaopatrzoną w rurkę z bezw. chlorkiem wapniowym z urządzeniem do pochłaniania gazów (por. ryc. 17) (2).

Mieszaninę ogrzewa się w łaźni parafinowej (3) o temp. 80° do zaprzestania wydzielania gazów (SO_2 + HCl) i pozostawia do ostygnięcia. Następnie w miejsce chłodnicy zwrotnej umieszcza się deflegmator Vigreux, łączy z chłodnicą Liebiga i oddestylowuje z lejka Babo nadmiar chlorku tionylu (por. zestaw, ryc. 47) (4) do temp. 120°.

Po osiągnięciu tej temperatury chłodnicę Liebiga zamienia się na powietrzną i destyluje dalej, zbierając frakcję główną w temp. 194—199°.

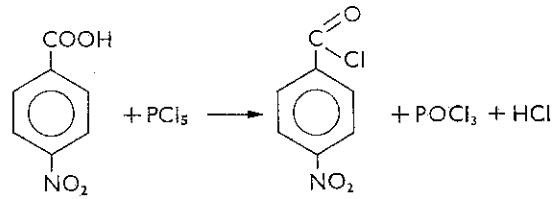
Otrzymuje się 17—20 g (60—70% wyd. teor.) chlorku benzoilu, o bardzo nieprzyjemnym zapachu (5).

Uwagi

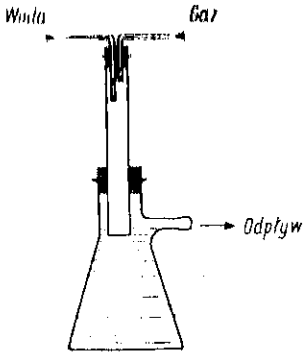
1. Kwas benzoesowy przed użyciem do reakcji suszy się w temp. 100° do stałej wagi.
2. Syntezę należy przeprowadzać pod wyciągiem.
3. W miejsce łaźni parafinowej można zastosować ogrzewanie w stopie Wooda lub w łaźni olejowej.
4. Oddestylowany nadmiar chlorku tionylu może być użyty do następnej syntezy.
5. Chlorek benzoilu, choć wolniej od chlorków kwasów alifatycznych, ulega jednak hydrolizie, toteż zarówno w czasie otrzymywania jak i przechowywania należy chronić go od dostępu wilgoci.

Piśmiennictwo. *Gattermann L., Wieland H.:* Preparatyka chemiczna organiczna, (tłum. pol.), Kraków 1949, KTW, str. 127.

4.12.4. CHLOREK p-NITROBENZOILU (ODCZ.)



Odczynniki		Aparatura	
Kwas p-nitrobenzoesowy	10 g	Kolba kulista	100 ml
Pięciochlorek fosforu	12,6 g	Urządzenie do pochłaniania gazów	
		Rurka z bezw. $CaCl_2$	
		Chłodnica Liebiga	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 50 ml)	
		Rurka absorpcyjna albo urządzenie pochłaniające	
		Łaźnia olejowa	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	



Ryc. 126. Urządzenie do pochłaniania gazów.

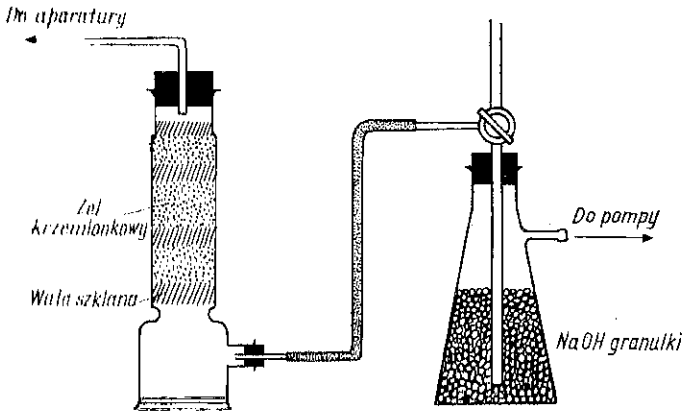
W kolbie kulistej poj. 100 ml umieszcza się 10 g (0,06 mola) kwasu p-nitrobenzoesowego i 12,6 pięciochlorku fosforu. Kolbę łączy się z rurką z chlorkiem wapniowym oraz z urządzeniem do pochłaniania gazów (ryc. 126). Mieszaninę reagującą ogrzewa się ok. 20 min. na łaźni wodnej, jednocześnie mieszając, aż do zaprzestania wydzielania chlorowodoru.

Utworzony żółty, klarowny płyn przenosi się do kolby Claisena poj. 50 ml, połączonej z krótką chłodnicą Liebiga i oddestylowuje tlenochlorek fosforu (1) z łaźni olejowej pod zwykłym ciśnieniem, do osiągnięcia temperatury 150° (destylat). W tym celu łaźnię ogrzewa się powoli do temp. 200—220°.

Po oddestylowaniu tlenochlorku fosforu i ostygnięciu zawartości kolby, usuwa się chłodnicę wodną, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (2), stosując jako odbieralnik kolbę destylacyjną poj. 50 ml (ryc. 55) i utrzymując temperaturę łaźni w granicach 120—130°. Następnie usuwa się kolbę destylacyjną (odbieralnik), a kolbę Claisena łączy za pomocą przedłużacza (ryc. 63) z odbieralnikami i pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (3), zbierając frakcję wrzącą w granicach 154—159°/22 mm Hg (4).

Destylat zazwyczaj krzepnie w odbieralniku. Uzyskany produkt przenosi się szybko do słoika (szlif) i uszczelnia parafiną.

Otrzymuje się 10,5—11,1 g (95—100% wyd. teor.) krystalicznego, żółtego chlorku p-nitrobenzoilu o temp. topn. 70—72°. Bardzo czysty produkt (temp. topn. 73°) otrzymuje się po krystalizacji z czterochlorku węgla.



Ryc. 127. Zestaw do pochłaniania gazów.

Uwagi

1. Temp. wrzenia tlenochlorku fosforu wynosi 104—108°.

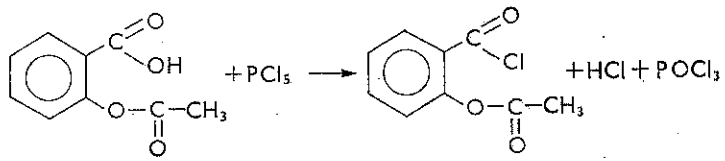
2. Jeżeli prowadzi się destylację przy użyciu pompy olejowej, należy między odbieralnikiem a pompą umieścić rurkę absorpcyjną wypełnioną granulkami NaOH lub zestaw do pochłaniania gazów (ryc. 127). Zestaw pochłaniający ma na celu zabezpieczenie pompy od działania par tlenochlorku fosforu i chlorowodoru.

3. Należy użyć łaźnię olejową lub powietrzną. Ogrzewa się małym płomieniem, gdyż zbyt silne ogrzewanie może spowodować nawet gwałtowny rozkład chlorku p-nitrobenzoilu.

4. Z powodu stosunkowo wysokiej temperatury topnienia chlorek p-nitrobenzoilu łatwo krzepnie na chłodnych powierzchniach zestawu. Dlatego nie należy stosować chłodnicy wodnej, a przez cały czas trwania destylacji trzeba ogrzewać miękkim płomieniem palnika rurkę zgęszczającą i przedłużacz.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 808.

4.12.5. CHLOREK KWASU ACETYLOSALICYLOWEGO



Odczynniki		Aparatura	
Kwas acetylosalicylowy	23 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Pięciochlorek fosforu	28 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Eter naftowy bezw., temp. wrz. 40—60	57,5 g	Chłodnica zwrotna	
Chlorek wapniowy bezw.		Rurka z bezw. $CaCl_2$	
		Chłodnica Liebiga	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 100 ml)	

Kolbę trójszyjną poj. 250 ml zaopatruje się w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, termometr i chłodnicę zwrotną (1) z rurką wypełnioną bezw. $CaCl_2$ (2). W kolbie umieszcza się 23 g (0,13 mola) kwasu acetylosalicylowego (aspiryna) (3), 57,5 g bezwodnego eteru naftowego o temp. wrz. 40—60° (4) oraz 28 g pięciochlorku fosforu (5), po czym miesza zawartość kolby w ciągu 1,5 godz. (6).

Utworzony bezbarwny, klarowny roztwór ogrzewa się na łaźni elektrycznej w temp. 60—80° przez 30 min., nie przerywając mieszania oddestylowuje eter naftowy (por. zestaw 39), pozostałość przenosi do kolby Claisena i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (zestaw, ryc. 64), zbierając frakcję główną w temp. 144—146°/18 mm Hg.

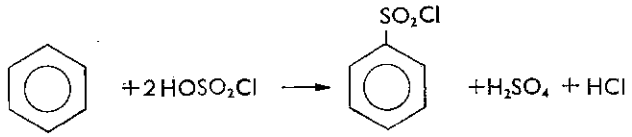
Otrzymuje się 21—22 g jasnożółtego produktu, co stanowi 84—86% wyd. teor.

Uwagi

1. Reakcję należy prowadzić pod wyciągiem.
2. Chlorek wapniowy powinien być świeżo wyprażony (por. środki suszące, str. 121).
3. Aspirynę należy przed użyciem wysuszyć w temp. 100° w ciągu 2—3 godz.
4. Eter naftowy bezwodny otrzymuje się przez wstępne suszenie bezw. chlorkiem wapniowym, a następnie sodem metalicznym (por. suszenie roztworów, str. 120).
5. Wszystkie czynności z PCl_5 należy wykonywać możliwie szybko, aby ograniczyć do minimum zetknięcie z wilgocią.
6. Po upływie ok. 30 min. rozpoczyna się reakcja, o czym świadczy wydzielanie się chlorowodoru.

Piśmiennictwo. *Bayer et Co.:* DRP 101325 C. II, 996 (1908); *Anschütz R.:* Liebigs Ann. 367, 172 (1909).

4.12.6. CHLOREK BENZENOSULFONYLU (ODCZ.)



Odczynniki		Aparatura	
Benzen	15,6 g (17,6 ml)	Kolba trójszyjna	100—150 ml
Kwas chlorosulfonowy	70 g (40 ml)	Mieszadło mechaniczne	
Czterochlorek węgla lub chloroform	30 ml	Wkraplacz	25 ml
Węglan sodowy		Urządzenie do pochłaniania chlorowodoru (por. ryc. 17)	
Chlorek wapniowy bezw.		Zlewka	250 ml
		Rozdzielacz	500 ml
		Kolba destylacyjna	50 ml
		Chłodnica Liebiga	
		Zestaw do destylacji pod zmn. ciśn. (kolba Claisena 50 ml — ryc. 64)	

W kolbie trójszyjnej poj. 100—150 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz, termometr (umieszczony na wysokości 2 cm od dna kolby) i urządzenie do odprowadzania chlorowodoru, umieszcza się 70 g kwasu chlorosulfonowego i dodaje powoli w ciągu 1,2—2 godz., jednocześnie mieszając, 15,6 g (0,2 mola) czystego benzenu (1); temperaturę należy utrzymywać w granicach 20—25°, zanurzając w razie potrzeby kolbę w zimnej wodzie. Po wkropleniu benzenu miesza się jeszcze przez 1 godz. i wylewa zawartość kolby na 150 g drobno potłuczonego lodu.

Następnie dodaje się 20 ml czterochlorku węgla (lub chloroformu) miesza i szybko oddziela dolną warstwę oleistą. Wodną warstwę ekstrahuje się jeszcze raz 10 ml czterochlorku węgla. Połączone ekstrakty przemywa się rozcieńczonym roztworem węglanu sodowego i suszy bezwodnym chlorkiem wapniowym. Rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zwykłym ciśnieniem, a pozostałość destyluje pod zmn. ciśn. zbierając frakcję wrzącą w temp. 118—120°/15 mm Hg.

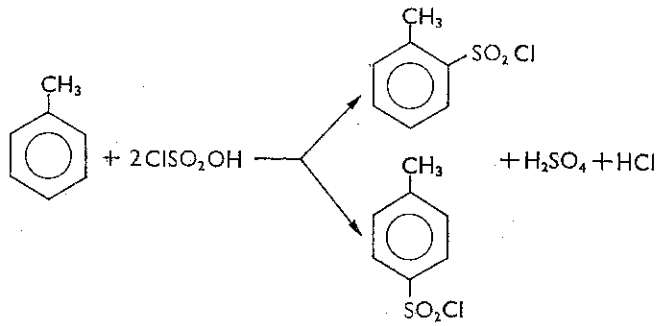
Otrzymuje się 23—26,5 g (65—75% wyd. teor.) chlorku benzenosulfonylu, który chłodzony w lodzie krzepnie na bezbarwną masę o temp. topn. 13—14°.

Uwaga

1. Stosowany w syntezie 50% nadmiar kwasu chlorosulfonowego zapobiega tworzeniu się dwufenylosulfonu ($C_6H_5SO_2C_6H_5$) obniżającego wydajność chlorku benzenosulfonylu.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna, (tłum. pol.), Warszawa 1984, WNT, str. 836.

4.12.7. CHLORKI o- I p-TOLUENOSULFONYLU



Odczynniki		Aparatura	
Kwas chlorosulfonowy	131 g (74 ml)	Kolba trójszyjna	500 ml
Toluen bezw.	46 g (53 ml)	Mieszadło mechaniczne	
Aceton		Nasadka dwuramienna	
Czterochlorek węgla		Wkraplacz	
Siarczan sodowy bezw.		Urządzenie do pochłaniania gazów	
		Zlewka grubościenna	500 ml
		Rozdzielacz	
		Lejek Schotta	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 64)	

Kolbę trójszyjną poj. 500 ml zaopatruje się w mieszadło mechaniczne, termometr oraz nasadkę dwuramienną z wkraplaczem. Drugi tubus nasadki łączy się z urządzeniem do pochłaniania chlorowodoru (ryc. 17).

Do kolby wlewa się 131 g kwasu chlorosulfonowego (1), oziębia do

temp. 0° w mieszaninie lodu i soli, po czym wkrapla energicznie mieszając, 46 g (0,5 mola) bezwodnego toluenu z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reagującej nie przekroczyła 35°. Wkraplanie trwa ok. 45 min. Po wkropleniu całej ilości toluenu miesza się dalej (ok. 1,5 godz.), aż do osiągnięcia spadku temperatury do ok. 20°.

Utworzoną jasnożółtą, oleistą ciecz wlewa się cienkim strumieniem, mieszając bagietką, do 200 g drobno potłuczonego lodu, znajdującego się w grubościennej zlewce, poj. 500 ml (2, 3). Znad wydzielonej na dnie, oleistej, często półstałej masy zlewa się kwaśną warstwę wodną, a warstwę oleistą przemywa dwukrotnie zimną wodą przez dekantację. Surową mieszaninę o- i p-izomerów pozostawia się przez 12 godz. w chłodni o temp. ok. —5°, lub oziębia kilka godzin w temp. —10° do —20° w mieszaninie lodu z chlorkiem wapniowym.

Oziębioną półstałą mieszaninę sączy się przez lejek z porowatą płytką (Schott). Na sączku pozostaje bezbarwny, krystaliczny osad izomeru para, który po dokładnym odciśnięciu przemywa się kilkakrotnie lodowatą wodą (4). Oddzielony osad suszy się w eksykatorze próżniowym. Otrzymuje się ok. 30 g (ok. 31% wyd. teor.) surowego p-toluenosulfochlorku (5).

W celu oczyszczenia surowy p-toluenosulfochlorek rozpuszcza się w acetonie (1 : 1) i wlewa do lodowatej wody. Wydzielony osad odsącza się i suszy w eksykatorze próżniowym. Otrzymuje się czysty produkt o temp. topn. 69—70° (6).

Przesącz zawierający o-toluenosulfochlorek przenosi się do rozdzielacza, ekstrahuje czterochlorkiem węgla i ekstrakt suszy bezw. siarczanem sodowym. Po oddzieleniu od środka suszącego i oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się ok. 43 g (45% wyd. teor.) surowego o-toluenosulfochlorku, który może być użyty jako materiał wyjściowy do niektórych syntez.

Surowy o-toluenosulfochlorek oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 126°/10 mm Hg (7).

Uwagi

1. Kwas chlorosulfonowy ulega łatwo rozkładowi pod działaniem wody. Należy pracować w aparaturze dokładnie wysuszonej, zabezpieczonej od dostępu wilgoci.

2. Wlewanie mieszaniny na lód oraz wszystkie czynności z kwasem chlorosulfonowym należy wykonywać w okularach ochronnych.

3. Podczas tej czynności lód nie powinien ulec całkowitemu stopieniu — w razie potrzeby należy dodać jeszcze kilka kawałków lodu.

4. Przemywanie wodą ma na celu usunięcie resztek izomeru orto.

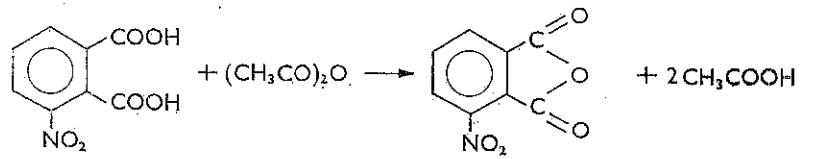
5. p-Toluenosulfochlorek jest odczynnikiem analitycznym, stosowanym do rozdzielania amin różnych rzędów (met. Hinsberga).

6. p-Toluenosulfochlorek można również oczyścić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 135°/10 mm Hg lub 143—5°/15 mm Hg.

7. Przed destylacją zarówno o- jak i p-toluenosulfochlorek powinny być dokładnie wysuszone.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 837.

4.12.8. BEZWODNIK KWASU 3-NITROFTALOWEGO (ODCZ.)



Odczynniki		Aparatura	
Kwas 3-nitroftalowy	25 g	Kolba kulista	50 ml
Bezwodnik kwasu octowego	24,1 g	Chłodnica zwrotna	
Eter etylowy	36 ml	Mała parownica porcelanowa	
		Moździerz	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 50 ml umieszcza się 25 g (0,12 mola) kwasu 3-nitroftalowego, 24,1 g bezwodnika kwasu octowego (1) i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną, utrzymując łagodne wrzenie do całkowitego rozpuszczenia kwasu 3-nitroftalowego a następnie jeszcze przez 10 minut. Gorący roztwór wylewa się do parownicy (pod wyciągiem) i pozostawia do ochłodzenia (około 2 godziny).

Powstałą krystaliczną masę rozciera się dokładnie w moździerzu i odsącza na lejku sitowym. Przesącz pozostawia się (2), a kryształy rozciera w moździerzu z 18 ml eteru (3), odsącza na lejku sitowym, ponownie rozciera z 18 ml eteru i odsącza (4). Przemyty osad suszy się na powietrzu przez około 2 godz. a następnie w temperaturze 105° do stałej wagi.

Otrzymuje się 18,5 g (80% wyd. teor.) jasnożółtego, drobnokrystalicznego bezwodnika kwasu 3-nitroftalowego o temp. topn. 161—163°.

Uwagi

1. Bezwodnik kwasu octowego powinien być świeżo destylowany. Do destylacji stosuje się zestaw podany na ryc. 36 i zbiera frakcję wrzącą w temperaturze 137—139°.

2. Pozostawienie przesączu ma na celu otrzymanie dodatkowej, niewielkiej ilości bezwodnika kwasu 3-nitroftalowego. W tym celu przesącz przenosi się do kolby destylacyjnej poj. 50 ml i destyluje aż do uzyskania temperatury 150°. Podczas destylacji termometr powinien być zanurzony w cieczy. Gorącą pozostałość wylewa się do moździerza, a wy-

krystalizowaną po oziębieniu masę rozciera dwukrotnie z eterem użytym poprzednio do przemywania głównej frakcji (porównaj uwaga 4).

W ten sposób otrzymuje się 1—1,5 g bezwodnika kwasu 3-nitroftalowego o temp. topn. 159—161°.

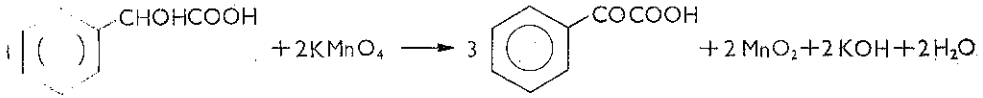
3. Należy użyć eteru wolnego od alkoholu etylowego, który z bezwodnikiem kwasu 3-nitroftalowego może utworzyć ester jednoetylowy. Do tego celu wystarczy 48-godzinne suszenie chlorkiem wapniowym.

4. Odsączony eter służy do przemycia bezwodnika kwasu 3-nitroftalowego otrzymanego z zagęszczonego przesączu.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 410.

4.13. KETONOKWASY I ICH ESTRY

4.13.1. KWAS BENZOILOMRÓWKOWY



Odczynniki		Aparatura	
Kwas migdałowy	37,5 g	Kolba kulista szerokoszyjna	1 l
Wodorotlenek sodowy	18,5 g	Mieszadło mechaniczne	
Nadmanganian potasowy	27,5 g	Lejek sitowy	
Alkohol etylowy	20—30 ml	Kolba ssawkowa	
Kwas siarkowy stęż. (c. wł. 1,84)	47,4 g	Parownica porcelanowa	750 ml
Toluen	7—9 ml	Rozdzielacz	
Dwusiarczek węgla		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (kolba dest. 50 ml)	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 75—100 ml)	
		Kolba stożkowa	100 ml

Kolbę kulistą szerokoszyjną poj. 1 l, zaopatrzoną w mieszadło mechaniczne, umieszcza się w mieszaninie oziębiającej, po czym wprowadza 37,5 g (0,24 mola) kwasu migdałowego i 50 ml wody. Następnie mieszając, dodaje się ochłodzony roztwór 11 g wodorotlenku sodowego w 50 ml wody, 200 g drobno potłuczonego lodu i po kilku minutach, małymi porcjami, 27,5 g sproszkowanego nadmanganianu potasowego. Zawartość kolby miesza się ok. 2 godz., utrzymując temp. od —2 do —4° (1) i po odbarwieniu roztworu pozostawia do koagulacji dwutlenku manganu (2).

Osad MnO_2 odsącza się na lejku sitowym, przemywa 100 ml zimnej wody (3), przesącz odparowuje na łaźni wodnej do obj. 250—300 ml i po ochłodzeniu zakwasza ostrożnie 20 ml rozc. kwasu siarkowego (1 : 1) (4). Wydzielony kwas benzoesowy (2,5—3 g) odsącza się na lejku sitowym i przemywa dokładnie wodą.

Przesącz alkalizuje się (papierek lakmusowy) 7,5 g sproszkowanego wodorotlenku sodowego, odparowuje do obj. 80—100 ml, zakwasza (papierek lakmusowy) stęż. kwasem siarkowym (28—29 g) i ekstrahuje mieszaninę (wodno-oleista zawiesina) 7-krotnie 20 ml porcjami eteru. Po dokładnym oddzieleniu od wody z połączonych wyciągów oddestylowuje się eter z kolby destylacyjnej poj. 50 ml z wkraplaczem (ryc. 39).

Celem usunięcia wody do pozostałości (ok. 28 g) dodaje się 7—9 ml toluenu (5) i oddestylowuje mieszaninę azeotropową toluenu i wody pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 30—40°/40—50 mm Hg.

Osuszony płyn przenosi się do kolby stożkowej zawierającej równą objętość dwusiarczku węgla i oziębia w mieszaninie lodu i soli. Po kilku minutach wydziela się osad, który odsącza się szybko na lejku sitowym, przemywa dwusiarczkiem węgla i suszy w eksykatorze próżniowym (6).

Otrzymuje się 15—19 g (40,5—51% wyd. teor.) bezbarwnych kryształów kwasu benzoilomrówkowego o temp. topn. 58—61°.

Uwagi

1. Pod koniec mieszania przeprowadza się próbę na obecność nadmiaru nadmanganianu potasowego w następujący sposób: kroplę mieszaniny z kolby przenosi się na bibułę zwilżoną wodą — różowa obwódka wkoło osadu dwutlenku manganu wskazuje obecność $KMnO_4$, który usuwa się, dodając do mieszaniny 20—30 ml etanolu.

2. Nie należy zbyt długo pozostawiać zawartości kolby z dwutlenkiem manganu, gdyż może nastąpić utlenienie kwasu benzoilomrówkowego.

3. Osad MnO_2 należy przenieść do moździerza, rozetrzeć dobrze ze 100 ml wody i odsączyć na lejku sitowym.

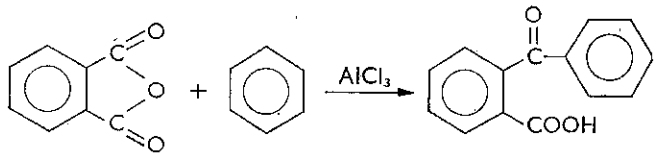
4. Zakwaszanie należy przeprowadzić w temp. ok. 15°.

5. Do osuszenia kwasu benzoilomrówkowego należy użyć toluenu wysuszonego metalicznym sodem i przedestylowanego.

6. Kwas benzoilomrówkowy jest bardzo higroskopijny, dlatego należy przechowywać go w szczelnych, zaparafinowanych naczyniach.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 241.

4.13.2. KWAS BENZOILOBENZOESOWY



Odczynniki		Aparatura	
Bezwodnik kwasu ftalowego	12 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Benzen bezw.	60 ml	Chłodnica zwrotna	
Chlorek glinowy bezw.	24 g	Urządzenie do odprowadzania	
Kwas solny stęż.	40 ml	chlorowodoru	

Węglan sodowy, roztwór 10%	60 ml	Mieszadło mechaniczne z uszczel-	
Węgiel aktywny	1 g	nieniem rtęciowym	
Wodorotlenek sodowy		Kolba stożkowa	50 ml
		Zestaw do destylacji z parą wodną	
		(kolba kulista długoszyjna 1 l)	
		Lejek do sączenia na gorąco	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

Kolbę trójszyjną poj. 250 ml zaopatruje się w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną z rurką do odprowadzania chlorowodoru oraz kolbę stożkową połączoną za pomocą szerokiego węża. Następnie do kolby chłodzonej w mieszaninie oziębiającej wprowadza się 12 g (0,08 mola) bezwodnika kwasu ftalowego i 60 ml bezw. benzenu (por. uwaga 1, str. 171).

Do roztworu bezwodnika kwasu ftalowego w benzenie dodaje się porcjami (z kolby stożkowej), jednocześnie mechanicznie mieszając, 24 g aktywnego dobrze sproszkowanego chlorku glinowego (por. uwaga 2, str. 171).

Jeżeli reakcja nie rozpocznie się samorzutnie w ciągu kilku minut po dodaniu pierwszych porcji chlorku glinowego (nie obserwuje się wydzielania gazowego chlorowodoru), należy usunąć mieszaninę oziębiającą, a kolbę zanurzyć w łaźni wodnej o temp. 30—35°. Po rozpoczęciu reakcji dodaje się pozostałą ilość chlorku glinowego w ciągu 10 minut (1), miesza pół godziny, a następnie ogrzewa na łaźni wodnej przez 1 godz. Po ochłodzeniu wylewa się produkt reakcji na 40 g lodu z dodatkiem 8 ml stęż. kwasu solnego i poddaje destylacji z parą wodną (2).

Pozostałość w kolbie oziębia się w mieszaninie lodu i soli, i po zestaleniu dolnej warstwy organicznej zlewa się wodę znad osadu, a osad przemywa przez dekantację 20 ml wody. Do pozostałości w kolbie dodaje się 60 ml 10% roztworu węglanu sodowego, ogrzewa w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną 15—20 min. (3), wprowadza niewielką ilość węgla aktywnego, ponownie ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 2 min., sączy na gorąco i przemywa sączek 10—20 ml wrzącej wody.

Przesącz oziębia się i zakwasza ostrożnie 20% kwasem solnym (reakcja na lakmus). Wydzielone kryształy odsącza się na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością zimnej wody i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się 14 g (80% wyd. teor.) bezbarwnego (4) krystalicznego produktu o t. topn. 94—95° (5).

Uwagi

1. W przypadku gwałtownego przebiegu reakcji, należy kolbę ochłodzić w wodzie z lodem.

2. Destylacja z parą wodną ma na celu oddzielenie nie przereagowanego benzenu.

3. Pozostaje nierozpuszczalna zawiesina wodorotlenku glinowego.

4. Jeżeli otrzymany produkt jest jeszcze zabarwiony, należy go oczyścić przez rozpuszczenie w 10% roztworze wodorotlenku sodowego, odbarwić węglem i ponownie wytrącić kwasem solnym.

5. Kwas benzoilobenzoesowy krystalizuje z jedną cząsteczką wody, topi się wtedy w temp. 94—95°. Wodę krystalizacyjną traci przez suszenie w temp. 120° i wówczas jego t. topn. wynosi 126—127°.

Piśmiennictwo. *Cheronis N. D.*: Semimicro and Macro Organic Chemistry, New York 1947, str. 303.

4.13.3. ACETYLOOCTAN ETYLU

$$2\,CH_3COOC_2H_5 + C_2H_5ONa \rightarrow CH_3{-}C(=O)(-)Na(+){=}CH{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{CH_3COOH} CH_3COCH_2COOC_2H_5 + CH_3COONa$$

Odczynniki		Aparatura	
Octan etylu cz.	176 g	Kolba kulista	750 ml
Sód metaliczny	17,6 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas octowy 50%	ok. 100 ml	Rurka z bezw. chlorkiem	
Chlorek sodowy	ok. 20 g	wapniowym	
Wodorowęglan sodowy		Rozdzielacz	500 ml
		Kolba stożkowa	100 ml
		Zestaw do destylacji pod	
		zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 64)	

176 g (2 mole) octanu etylu (1) oraz 17,6 g sodu w postaci cienkich płatków lub drutu (patrz str. 125) umieszcza się w kolbie kulistej poj. 750 ml zaopatrzonej w długą chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapniowym (2). W celu zapoczątkowania reakcji zawartość kolby ogrzewa się ostrożnie na łaźni wodnej (3). W razie zbyt gwałtownego przebiegu reakcji usuwa się łaźnię i chłodzi górną część kolby.

Po upływie ok. 20 min. jasnożółtą mieszaninę reagującą umieszcza się ponownie na łaźni wodnej i ogrzewa utrzymując w stanie łagodnego wrzenia do prawie całkowitego rozpuszczenia się sodu (ok. 2 godz.). Ewentualne niewielkie ilości nie przereagowanego sodu nie przeszkadzają w dalszej części syntezy.

Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodaje się ok. 90 ml 50% kwasu octowego do odczynu kwaśnego (papierek lakmusowy), roztwór nasyca chlorkiem sodowym (4), po czym przenosi do rozdzielacza i oddziela dolną warstwę wodną od górnej estrowej. Następnie surowy ester przemywa się 50 ml nasyconego roztworu wodorowęglanu sodowego, potem wodą do reakcji obojętnej. Po rozdzieleniu warstwę organiczną suszy się, najlepiej przez noc, chlorkiem wapniowym, odsącza od środka suszącego i przemywa $CaCl_2$ kilkoma mililitrami bezw. eteru.

Przesącz przenosi się do kolby Claisena zaopatrzonej w termometr się-

gający prawie dna kolby i oddestylowuje nie przereagowany octan etylu z łaźni wodnej (3) do osiągnięcia temperatury 95—100°. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 69—73°/12 mm Hg lub 77—80°/18 mm Hg (5).

Otrzymuje się 35 g (25% wyd. teor.) acetylooctanu etylu w postaci bezbarwnej cieczy o owocowym zapachu.

Uwagi

1. Octan etylu użyty do syntezy powinien być całkowicie bezwodny i zawierać najwyżej 2—3% alkoholu. Produkt handlowy może zawierać wodę, kwas octowy i etanol. Kwas octowy usuwa się przez wytrząsanie z 1/8 obj. 10% roztworu wodorowęglanu sodowego do reakcji alkalicznej warstwy wodnej i kilkakrotne przemycie wodą, po czym suszy się dwukrotnie nad bezw. węglanem potasowym. Po odsączeniu środka suszącego ester destyluje się z zabezpieczeniem od wilgoci (ryc. 36), zbierając frakcję wrzącą w temp. 77—78°. Oczyszczony w ten sposób ester zawiera etanol w ilości dostatecznej do rozpoczęcia reakcji.

Octan etylu techniczny zawiera zwykle większą ilość etanolu. W tym przypadku po przemyciu roztworem $NaHCO_3$ przemywa się nasyconym roztworem chlorku wapniowego, potem wodą, suszy chlorkiem wapniowym i destyluje.

2. Aparatura powinna być dokładnie wysuszona i zabezpieczona przed dostępem wilgoci.

3. W miejsce łaźni wodnej lepiej jest stosować łaźnię olejową.

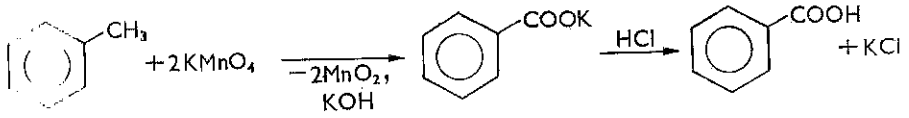
4. Nasycanie roztworu chlorkiem sodowym ma na celu zmniejszenie rozpuszczalności i lepsze oddzielenie estru od warstwy wodnej.

5. Pod zwykłym ciśnieniem acetylooctan etylu wrze w temp. 181°.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 235.

4.14. KWASY AROMATYCZNE

4.14.1. KWAS BENZOESOWY



Odczynniki

Toluen	23 g
Nadmanganian potasowy	79 g
Kwas solny stęż.	60 g

Aparatura

Kolba trójszyjna 2 l
Mieszadło mechaniczne
Uszczelnienie rtęciowe
Chłodnica zwrotna
Parownica
Lejek sitowy
Kolba ssawkowa

Do kolby trójszyjnej poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicą zwrotną, umieszczonej w łaźni wodnej o temp. 95°, wlewa się 1200 ml wody i 23 g (0,25 mola) toluenu. Energicznie mieszając wprowadza się małymi porcjami (3—4 g) 79 g sproszkowanego nadmanganianu potasowego w ciągu ok. 4 godz., utrzymując w dalszym ciągu temp. 95°. Po tym czasie reakcja utleniania jest zazwyczaj ukończona (1), a roztwór w kolbie powinien się odbarwić.

Po ochłodzeniu odsącza się skoagulowany osad dwutlenku manganu na lejku sitowym i przemywa dwukrotnie po ok. 50 ml gorącej wody. Bezbarwny przesącz odparowuje się na łaźni wodnej do obj. ok. 500 ml (2), oziębia i zakwasza (papierek lakmusowy) ok. 60 g stęż. kwasu solnego.

Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy na powietrzu. Surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z wody.

Otrzymuje się 26—28 g (85—92% wyd. teor.) kwasu benzoesowego w postaci bezbarwnych, lśniących kryształów (blaszki) o temp. topn. 119—121°.

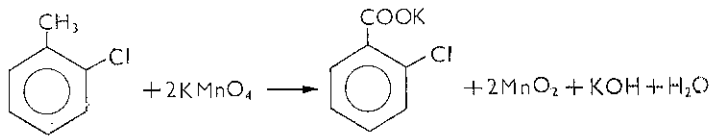
Uwagi

1. Należy wykonać próbę na obecność nie przereagowanego toluenu: kropla płynu obserwowana na szkiełku zegarkowym nie powinna wykazywać obecności oleistych kropli i aromatycznego zapachu. W przypadku niecałkowitego utlenienia toluenu należy ogrzewać dalej w temp. 100° oraz dodać jeszcze niewielką ilość nadmanganianu potasowego, o ile roztwór wodny już się odbarwił. W przypadku gdy nie stwierdzi się obecności toluenu, a roztwór nie odbarwił się, należy dodać kilka mililitrów roztworu siarczynu sodowego do całkowitego odbarwienia.

2. W przypadku nieuzyskania po zagęszczeniu przesączu bezbarwnego i klarownego płynu, należy dodać niewielką ilość węgla aktywnego, ogrzać do wrzenia i przesączyć na gorąco.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 90.

4.14.2. KWAS o-CHLOROBENZOESOWY



Odczynniki		Aparatura	
o-Chlorotoluen	12,7 g	Kolba trójszyjna	750 ml
Nadmanganian potasowy	38 g	Mieszadło mechaniczne z uszczel-	
Kwas solny stęż.	19 ml	nieniem rtęciowym	
		Chłodnica zwrotna	
		Zestaw do destylacji z parą	
		wodną (ryc. 83)	
		Lejek sitowy	
		Parownica	
		Kolba stożkowa	500 ml

W kolbie trójszyjnej poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 320 ml wody, 19 g nadmanganianu potasowego i 12,7 g (0,1 mola) o-chlorotoluenu. Zawartość kolby miesza się i ogrzewa w temperaturze wrzenia do zaniku barwy nadmanganianu około 2 godziny (1). Następnie dodaje się 19 g nadmanganianu potasowego w dwóch porcjach w odstępie około 2 godzin. Po dodaniu ostatniej porcji mieszaninę ogrzewa się jeszcze 2—4 godz. (2). Czas ten zazwyczaj wystarcza do ukończenia reakcji i całkowitego odbarwienia roztworu.

Po ukończeniu utleniania oddestylowuje się nie przereagowany o-chlorotoluen (ok. 3 g) z parą wodną i gorącą jeszcze mieszaninę sączy przez lejek sitowy (3). Pozostały na sączku osad dwutlenku manganu rozciera się z 35 ml gorącej wody, sączy i przemywa ponownie 35 ml wody. Połączone przesącze zagęszcza się na łaźni wodnej do około 200 ml i zakwasza ostrożnie, jednocześnie mieszając, 19 ml stężonego kwasu solnego (4) (papierek lakmusowy). Po ochłodzeniu osad odsącza się, przemywa zimną wodą i suszy w temp. 100°.

Otrzymuje się 7,8—9,4 g (50—60% wyd. teor.) kwasu o-chlorobenzoesowego o temp. topn. 138—139°. Po krystalizacji z wody lub toluenu (ok. 4 ml/1 g kwasu) temp. topn. wynosi 139—140°.

Uwagi

1. Barwę mieszaniny obserwuje się po zatrzymaniu mieszadła.

2. Dodanie całej ilości nadmanganianu potasowego w jednej porcji może spowodować zbyt gwałtowny przebieg reakcji, a ponadto wpływa niekorzystnie na wydajność.

3. Dodanie skrawków grubej bibuły filtracyjnej (Whatman) lub niewielkiej ilości ziemi okrzemkowej ułatwia odsączenie osadu dwutlenku manganu.

4. Zakwaszenie roztworu przed odparowaniem jest niewskazane, ponieważ uzyskuje się wtedy mniejszą wydajność kwasu o-chlorobenzoesowego.

Jeżeli zagęszczony roztwór nie jest klarowny, przed zakwaszeniem należy dodać węgla aktywnego i przesączyć na gorąco.

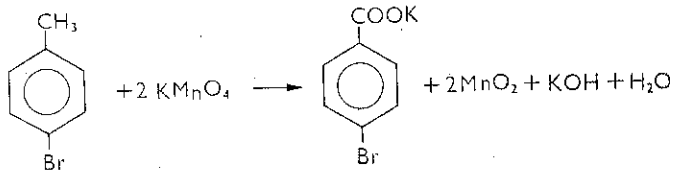
Piśmiennictwo. Vogel A. I.: Preparatyka organiczna (Hum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 778.

Syntezy analogiczne

Opisana powyżej metoda syntezy kwasu o-chlorobenzoesowego może być również zastosowana do otrzymywania izomerycznych kwasów **meta- i para-chlorobenzoesowych** z m- lub p-chlorotoluenu.

Temp. topn. kwasu m-chlorobenzoesowego wynosi 157—158°; p-chlorobenzoesowego 239—240°.

4.14.3. KWAS p-BROMOBENZOESOWY



Odczynniki		Aparatura	
p-Bromotoluen	5,2 g	Kolba kulista	100 ml
Opiłki miedziane	3—4 g	Nasadka dwuramienna	
Nadmanganian potasowy	17,6 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas solny stęż.		Moździerz porcelanowy	
Alkohol etylowy		z pistlem	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w nasadkę dwuramienną połączoną z chłodnicą zwrotną, umieszcza się 5,2 g (0,03 mola) p-bromotoluenu, 3—4 g opiłków miedzianych i 15 ml wody.

Następnie przez wolny tubus nasadki wprowadza się w czterech porcjach co ½ godz. 17,6 g nadmanganianu potasowego, utrzymując mieszaninę w temp. wrzenia (1). Po dodaniu ostatniej porcji utleniacza (2) ogrzewa się zawartość kolby w temp. wrzenia do odbarwienia płynu (3), odsącza dwutlenek manganu, rozciera w moździerzu z gorącą wodą i sączy.

Połączone przesącze zagęszcza się do objętości około 25—30 ml i zakwasza stęż. kwasem solnym. Wytrącony osad odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu (4). Surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z etanolu.

Otrzymuje się 2,4—3 g (40—50% wyd. teor.) kwasu p-bromobenzoesowego o temp. topn. 253—254°.

Uwagi

1. Po dodaniu każdej porcji nadmanganianu potasowego zamyka się tubus nasadki dobrze dopasowanym korkiem.

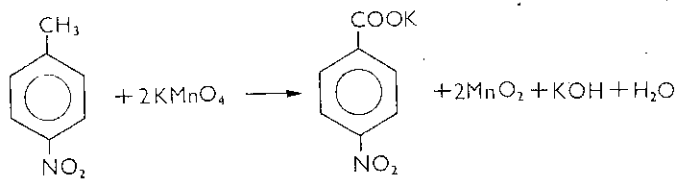
2. W przypadku pozostawania na ścianach nasadki nadmanganianu potasowego, należy spłukać go kilkoma ml wody.

3. Jeżeli w mieszaninie reagującej pozostaje jeszcze p-bromotoluen, o czym świadczy obecność oleistych kropel w pobranej próbce, należy dodać niewielką ilość nadmanganianu potasowego i ogrzewać do odbarwienia.

4. W temp. powyżej 100° z kwasu p-bromobenzoesowego powstaje bezwodnik.

Piśmiennictwo. *Lieb H., Schöniger W.:* Preparatyka organiczna na skalę półmikro (tłum. pol.), Warszawa 1958, PWN, str. 110.

4.14.4. KWAS p-NITROBENZOESOWY



Odczynniki		Aparatura	
p-Nitrotoluen	13,7 g	Kolba trójszyjna	1 l
Nadmanganian potasowy	42 g	Mieszadło mechaniczne	
Węgiel aktywny		z uszczelnieniem rtęciowym	
Kwas siarkowy stęż. (96%)	ok. 15 g	Chłodnica zwrotna	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

Do kolby trójszyjnej poj. 1 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną i termometr wprowadza się 560 ml wody i 13,7 g (0,1 mola) sproszkowanego p-nitrotoluenu.

Zawartość kolby ogrzewa się w łaźni wodnej do temp. 80°, a następnie utrzymując tę temperaturę i mieszając mechanicznie, dodaje małymi porcjami w ciągu 4 godzin, 42 g dobrze sproszkowanego nadmanganianu potasowego. Po dodaniu ostatniej porcji $KMnO_4$ ogrzewa się przez 2 godz. na wrzącej łaźni wodnej, w dalszym ciągu mieszając, do odbarwienia roztworu (1).

Zawartość kolby pozostawia się na kilka godzin do skoagulowania dwutlenku manganu, odsącza osad na lejku sitowym, przenosi do moździerza, rozciera z 50 ml wody i ponownie odsącza. Połączone przesącze odbarwia się przez kilkuminutowe ogrzewanie do wrzenia z węglem aktywnym. Po przesączeniu na gorąco i następnie ochłodzeniu w lodzie zakwasza się około 15 g stęż. kwasu siarkowego (papierek lakmusowy) (2).

Wydzielony bezbarwny, drobnokrystaliczny osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy w temperaturze 100—110°.

Otrzymuje się 12—13 g (72—78% wyd. teor.) surowego kwasu p-nitrobenzoesowego o temp. topn. 236—238°. W celu oczyszczenia stosuje się krystalizację z wody lub lodowatego kwasu octowego.

Uwagi

1. Odbarwiony roztwór nie powinien już zawierać p-nitrotoluenu, co należy sprawdzić przenosząc kroplę roztworu do wody. W przypadku nieukończenia reakcji utleniania wydziela się krystaliczny p-nitrotoluen, należy wówczas dodać jeszcze około 10% nadmanganianu i prowadzić reakcję do całkowitego zaniku p-nitrotoluenu. Użyty ewentualny nadmiar $KMnO_4$ usuwa się przez dodanie niewielkiej ilości wodorosiarczynu sodowego.

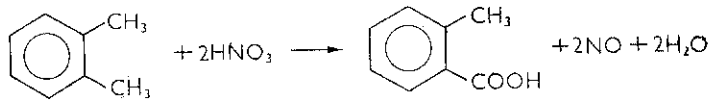
2. Należy sprawdzić całkowite wytrącenie kwasu p-nitrobenzoesowego: po dodaniu do przesączu stęż. kwasu siarkowego nie powinno powstawać zmętnienie.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 90.

Syntezy analogiczne

Kwas o-nitrobenzoesowy (temp. topn. 148°) można otrzymać w ten sam sposób jak podano powyżej, z o-nitrotoluenu.

4.14.5. KWAS o-TOLUILOWY



Odczynniki		Aparatura	
o-Ksylen	10,6 g	Kolba kulista	250, 50 ml
Kwas azotowy stęż.		Chłodnica zwrotna	
(c. wł. 1,42)	27 ml	Urządzenie do odprowadzania	
Wodorotlenek sodowy,		gazu (ryc. 17)	
roztwór 10%	35 ml	Łaźnia olejowa	
Eter	10 ml	Zlewka	150 ml
Kwas solny stęż.	7,5 ml	Lejek sitowy	
Alkohol etylowy	20 ml	Kolba ssawkowa	
		Rozdzielacz	100 ml

W kolbie kulistej poj. 250 ml, połączonej z chłodnicą zwrotną zaopatrzoną w urządzenie do odprowadzania gazu (1), umieszcza się 53 ml wody, 27 ml stęż. kwasu azotowego i 10,6 g (0,1 mola) o-ksylenu. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni olejowej o temp. 145—155° przez 55 godz. (2), przy końcu warstwa organiczna oddziela się na dnie kolby.

Gorącą mieszaninę wylewa się na 35 g lodu, chłodzi, odsącza wydzielony osad, rozciera z 70 ml zimnej wody i sączy ponownie. Wilgotny produkt rozpuszcza się, przy jednoczesnym ogrzewaniu, w 35 ml 10% roztworu wodorotlenku sodowego, oziębia uzyskany roztwór i ekstrahuje 10 ml eteru (3). Oddzieloną warstwę wodną ogrzewa się na łaźni wodnej z węglem aktywnym i sączy na gorąco przez lejek sitowy.

Gorący, klarowny, jasnoczerwony roztwór zakwasza się, jednocześnie mieszając, 75 ml stęż. kwasu solnego. Wydzielony osad odsącza się na gorąco, przemywa zimną wodą i suszy na powietrzu. Otrzymuje się 8,3—10 g surowego produktu o temp. topn. 94—98°.

W celu oczyszczenia surowy kwas o-toluilowy rozpuszcza się w 12 ml etanolu, dodaje niewielką ilość węgla, ogrzewa na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną przez 1 godz. i sączy na gorąco. Alkoholowy roztwór chłodzi się do temp. 50—60°, dodaje 16 ml wody o tej samej temperaturze, chłodzi do temp. pokojowej, a następnie w lodzie. Odsącza się wydzielony krystaliczny osad, przemywa 8 ml zimnego etanolu i suszy.

Otrzymuje się 7,2—7,5 g (53—55% wyd. teor.) (4) jasnożółtego, krystalicznego (igły) kwasu o-toluilowego o temp. topn. 99—101° (5).

Uwagi

1. Reakcję utleniania należy przeprowadzić pod wyciągiem.

2. Ogrzewanie można prowadzić z przerwami. Przedłużenie czasu prowadzenia reakcji i mieszanie mechaniczne nie jest potrzebne, natomiast krótszy czas powoduje obniżenie wydajności.

3. Ekstrakcja eterem ze środowiska alkalicznego ma na celu usunięcie nie przereagowanego o-ksylenu.

4. Wydajność zależy od czystości o-ksylenu.

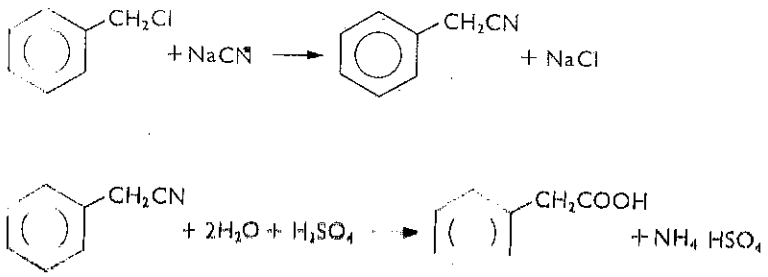
5. Produkt jest dostatecznie czysty do wielu celów. Związek bezbarwny można otrzymać przez ponowną krystalizację z wody (100 ml/1 g) z dodatkiem węgla, temp. topn. 101—103°.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Vol. 27, New York 1947, str. 84.

Syntezy analogiczne

Opisana powyżej metoda syntezy kwasu o-toluilowego może być również zastosowana do otrzymywania **kwasu m-toluilowego** (temp. topn. 111—113°, z m-ksylenu) i **p-toluilowego** (temp. topn. 180—181°, z p-ksylenu).

4.14.6. KWAS FENYLOOCTOWY



I. Nitryl kwasu fenylooctowego

Odczynniki		Aparatura	
Cyjanek sodowy	6,3 g	Kolba trójszyjna	50 ml
Chlorek benzylu	12,7 g	Chłodnica zwrotna	
Alkohol etylowy	13 g	2 wkraplacze	25, 50 ml
Benzen	15 ml	Lejek sitowy	
Siarczan sodowy bezw.		Kolba ssawkowa	
		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (ryc. 39)	
		Rozdzielacz	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 25 ml — ryc. 64)	

W kolbie trójszyjnej (1) poj. 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszcza się 6,3 g sproszkowanego cyjanku sodowego (2) i 6 ml wody. Zawartość kolby ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej do czasu rozpuszczenia znacznej części osadu. Nie przerywając ogrzewania wkrapla się roztwór 12,7 g (0,1 mola) świeżo destylowanego chlorku benzylu (3) w 13 g alkoholu etylowego. Po dodaniu roztworu chlorku benzylu ogrzewanie kontynuuje się jeszcze przez 4 godz., oziębia, odsącza wydzielone kryształy chlorku sodowego i przemywa niewielką ilością (1—1,5 ml) etanolu.

Przesącz przenosi się do kolby destylacyjnej (50 ml) i oddestylowuje alkohol z łaźni wodnej. Pozostałość oziębia się do temperatury pokojowej, przenosi do rozdzielacza i oddziela górną brunatną warstwę nitrylu od dolnej jasnożółtej warstwy wodnej. Warstwę wodną ekstrahuje się dwukrotnie po 6 ml benzenu, łączy uzyskane wyciągi z poprzednio oddzieloną warstwą nitrylu i suszy bezw. siarczanem sodowym.

Wysuszony ekstrakt sączy się, oddestylowuje benzen z łaźni elektrycznej i pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (4) zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 120—122°/24—25 mm Hg.

Otrzymuje się 10,2 g (85,7% wyd. teor.) nitrylu kwasu fenylooctowego (żółta ciecz o swoistym zapachu) (5), który może być bezpośrednio poddany hydrolizie do kwasu fenylooctowego bez dalszego oczyszczania.

II. Hydroliza nitrylu kwasu fenylooctowego

Odczynniki		Aparatura	
Kwas siarkowy stęż.	10 ml	Kolba kulista	50 ml
Kwas octowy lodowaty	10 ml	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy roztwór 10%	60 g	Zlewka	200 ml
Węgiel aktywny		Lejek sitowy	
Kwas solny 20%		Lejek do sączenia na gorąco	

W kolbie kulistej poj. 50 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 10,2 g nitrylu kwasu fenylooctowego, 10 ml wody, 10 ml stęż.

kwasu siarkowego i 10 ml lodowatego kwasu octowego. Zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 3 godz., a następnie wylewa, silnie mieszając, do 50 ml zimnej wody. Wydzielony osad kwasu fenylooctowego odsącza się na lejku sitowym i przemywa wodą.

W celu oczyszczenia surowy produkt rozpuszcza się w 60 g 10% roztworu wodorotlenku sodowego, ogrzewa do wrzenia z węglem aktywnym i sączy na gorąco. Po oziębieniu dodaje się do przesączu 20% kwasu solnego do wyraźnej reakcji kwaśnej (lakmus). Wydzielony kwas fenylooctowy odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy na powietrzu (6).

Otrzymuje się 9 g (66% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego (blaszki) osadu o t. topn. 75—76°.

Uwagi

1. Można zastosować kolbę kulistą z dwuramienną nasadką Anschütza lub szerokoszyjną kolbę kulistą zaopatrzoną w korek z dwoma otworami: w jednym umieszcza się chłodnicę, w drugim wkraplacz.

2. Należy zachować jak najdalej idącą ostrożność, cyjanek sodowy jest bardzo silną trucizną!

3. Wydajność nitrylu fenylooctowego zależy w dużym stopniu od czystości użytego chlorku benzylu. Używając produktu technicznego otrzymuje się 60 do 75% wyd. teor. Handlowy chlorek benzylu oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temp. 64—65°/12 mm Hg.

Użycie świeżo destylowanego chlorku benzylu zwiększa wydajność nitrylu fenylooctowego do 85% wyd. teor.

4. Inna metoda oczyszczania surowego nitrylu fenylooctowego polega na destylacji z parą wodną po uprzednim oddestylowaniu alkoholu z mieszaniny reagującej. Destylacja jest bardzo żmudna, trwa od 18 do 20 godzin i nie jest wskazane jej stosowanie w pracowni studenckiej.

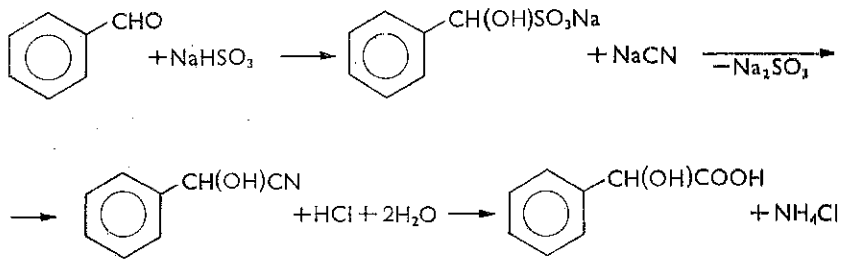
5. Zabarwienie i zapach otrzymanego produktu pochodzi od powstałego ubocznie w czasie syntezy izocyjanku benzylu, który można usunąć w następujący sposób: przedestylowany nitryl fenylooctowy wytrząsa się energicznie przez 5 minut z równą objętością ciepłego (60°) 50% kwasu siarkowego, przygotowanego przez dodanie 275 ml stężonego kwasu siarkowego do 500 ml wody (ostrożnie!). Następnie oddzielony nitryl przemywa się kolejno: równą objętością nasyconego roztworu wodorowęglanu sodowego i 15% roztworem chlorku sodowego.

Po oddzieleniu warstwę nitrylową suszy się bezwodnym siarczanem sodowym lub chlorkiem wapniowym. Odsącza się do kolby Claisena i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Oczyszczony w ten sposób nitryl jest bezbarwny, bez zapachu i może być przechowywany przez kilka miesięcy.

6. Inny sposób oczyszczania polega na krystalizacji surowego kwasu fenylooctowego z wody lub destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem; zbiera się frakcję wrzącą w temp. 142—145°/12 mm Hg.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 107, 436.

4.14.7. KWAS D,L-MIGDAŁOWY



Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd benzoesowy	15 g	Kolba stożkowa	200 ml
Wodorosiarczyn sodowy,		Lejek sitowy	
roztwór 38%	68 g	Kolba ssawkowa	
Cyjanek potasowy	12 g	Moździerz	
Kwas solny stęż.		Rozdzielacz	50—100 ml
(c. wł. 1,19)	71,4 g	Parownica porcelanowa	150 ml
Benzen	ok. 220 g	Aparat Soxhleta (ryc. 101)	

I. Nitryl kwasu migdałowego

W kolbie stożkowej poj. 200 ml, zaopatrzonej w szczelny korek gumowy, umieszcza się 15 g (0,14 mola) świeżo destylowanego aldehydu benzoesowego (1) i 68 g 38% roztworu wodorosiarczynu sodowego, a następnie wstrząsa energicznie ok. 15 minut. Powstaje gęsta, krystaliczna zawiesina, którą odsącza się na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością lodowatej wody i dobrze odciska.

Otrzymany osad przenosi się do moździerza, rozciera z niewielką ilością wody i dodaje powoli, jednocześnie mieszając pistlem, oziębiony w mieszaninie lodu i soli, roztwór 12 g cyjanku potasowego w 25 ml wody (2). Po kilku minutach kryształy ulegają rozpuszczeniu i wydziela się jasnożółty olej nitrylu kwasu migdałowego. Zawartość moździerza przenosi się szybko do rozdzielacza, oddziela górną, oleistą warstwę i bezpośrednio poddaje hydrolizie (3).

Otrzymuje się ok. 15 ml surowego nitrylu.

II. Hydroliza nitrylu

15 ml surowego nitrylu umieszcza się w parownicy porcelanowej poj. 150 ml i, mieszając, dodaje czterokrotną objętość stęż. kwasu solnego (60 ml lub 71,4 g). Gorącą mieszaninę pozostawia się na ½ godziny,

a następnie odparowuje na łaźni wodnej tak długo, aż na powierzchni zaczną wydzielać się kryształy. Zawartość parownicy pozostawia się na 12 godzin, następnie oziębia w mieszaninie lodu i soli, gęstą masę odsącza na lejku sitowym, przemywa lodowatą wodą i suszy na powietrzu. Otrzymany w ten sposób surowy kwas migdałowy jest częściowo zanieczyszczony chlorkiem amonowym. Oczyszczanie można przeprowadzić stosując ekstrakcję bezw. benzenem w aparacie Soxhleta (4) lub krystalizację z bezw. benzenu (5), używając na 1 g kwasu 50 ml (44 g) rozpuszczalnika.

Otrzymuje się ok. 9 g (42% wyd. teor.) produktu o temp. topn. 117—118°.

Uwagi

1. Aldehyd benzoesowy jest często zanieczyszczony kwasem benzoesowym; oczyszcza się go przez destylację, zbierając frakcję wrzącą w temp. 177—178°.

2. Otrzymywanie nitrylu i jego hydrolizę należy przeprowadzić pod wyciągiem.

3. Nie należy pozostawiać surowego nitrylu nawet na kilka godzin, ponieważ szybko polimeryzuje i przybiera postać czerwonej, gęstej, ciągnącej się masy, z której nie można już otrzymać kwasu migdałowego.

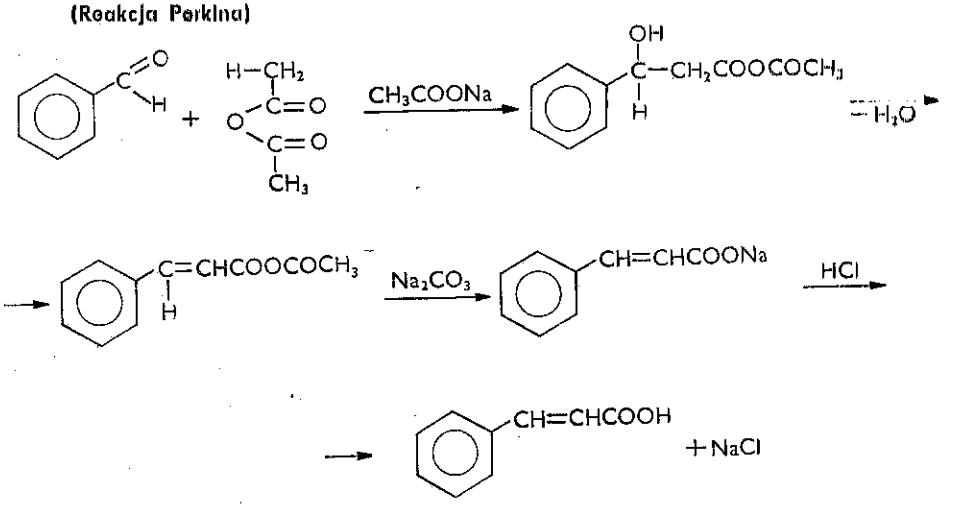
4. Do ekstrakcji używa się benzenu osuszonego metalicznym sodem. Dokładny opis ekstrakcji za pomocą aparatu Soxhleta jest podany na str. 117.

5. Kwas migdałowy można oczyścić od chlorku amonowego w następujący sposób: w kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 10 g surowego kwasu migdałowego, 220 g benzenu i ogrzewa przez kilka minut w temperaturze wrzenia na łaźni elektrycznej (rozpuszcza się połowa użytego produktu). Gorący wyciąg benzenowy sączy się przez ogrzewany lejek (rozpuszczalnik palny) i pozostawia do ochłodzenia.

Wykrystalizowany produkt (bezbarwne, błyszczące płatki) odsącza się na lejku sitowym, a przesącz benzenowy używa do dalszej ekstrakcji surowego kwasu migdałowego. W ten sposób ekstrahuje się do czasu, gdy w kolbie pozostanie tylko chlorek amonowy.

Piśmiennictwo. *Gattermann L., Wieland H.:* Preparatyka chemiczna organiczna (tłum. pol.), Kraków 1949, KTW, str. 229.

4.14.8. KWAS TRANS-CYNAMONOWY
(Reakcja Perkina)



Odczynniki		Aparatura	
Aldehyd benzoesowy	10,5 g	Kolba kulista	100 ml (50 ml)
Bezwodnik octowy	15 g	Chłodnica powietrzna	
Octan sodowy bezw.	5 g	Rurka z chlorkiem wapniowym	
Węglan sodowy		Łaźnia olejowa	
Kwas solny stęż.		Kolba kulista długoszyjna	500 ml
Alkohol metylowy		Zestaw do destylacji z parą	
Chlorek wapniowy bezw.		wodną (ryc. 83)	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Zlewka	600—800 ml

W kolbie kulistej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną zakończoną rurką z chlorkiem wapniowym, umieszcza się 10,5 g (0,1 mola) aldehydu benzoesowego, 15 g bezwodnika kwasu octowego (1), 5 g dobrze sproszkowanego bezwodnego octanu sodowego i ogrzewa w łaźni olejowej w temp. 180° przez 10 godz.

Po upływie tego czasu mieszaninę reagującą przenosi się do kolby kulistej długoszyjnej (poj. 500 ml), spłukuje 50 ml wody i dodaje, jednocześnie wstrząsając, nasyconego roztworu węglanu sodowego do reakcji alkalicznej (lakmus). Następnie zawartość kolby poddaje się destylacji z parą wodną, którą prowadzi się aż do uzyskania przezroczystego destylatu (2).

Pozostałość w kolbie (3) chłodzi się i odsącza na lejku sitowym niewielką ilość oleistych, zestalających się zanieczyszczeń. Klarowny przesącz przenosi się do zlewki (600 ml) i zakwasza (papierek lakmusowy), jednocześnie mieszając, stęż. kwasem solnym (4). Mieszaninę oziębia się w lodzie a następnie odsącza wydzielony osad na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością wody, odciska i suszy. Surowy kwas oczyszcza się przez krystalizację z rozcieńczonego (1 : 3) metanolu.

Otrzymuje się 9 – 9,8 g (60 – 65% wyd. teor.) kwasu *trans*-cynamonowego w postaci bezbarwnych, lśniących płatków o temp. topn. 133—134°.

Uwagi

1. Aldehyd benzoesowy (temp. wrz. 177—178°) i bezwodnik kwasu octowego (temp. wrz. 139°) powinny być świeżo destylowane.

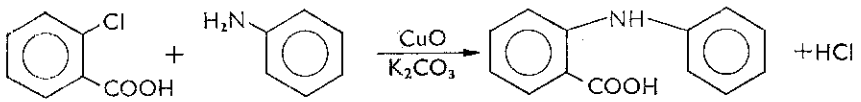
2. Destylacja z parą wodną ma na celu usunięcie nie przereagowanego aldehydu benzoesowego.

3. Objętość roztworu w kolbie nie powinna przekraczać 200 ml, w przeciwnym razie należy zagęścić w parownicy na łaźni wodnej.

4. Po odsączeniu małej próbki należy w przesączu sprawdzić całkowite wytrącenie osadu, dodając niewielki nadmiar stęż. kwasu solnego.

Piśmiennictwo. *Mann F. G., Saunders Ch.:* Practical Organic Chemistry, 1938.

4.14.9. KWAS N-FENYLOANTRANILOWY



Odczynniki			Aparatura	
Anilina	31	g	Kolba kulista	250 ml
Kwas o-chlorobenzoesowy	9	g	Chłodnica zwrotna	
Węglan potasowy	9	g	Łaźnia olejowa	
Tlenek miedziowy	0,2	g	Zestaw do destylacji	
Kwas solny stęż.	8	ml	z parą wodną (ryc. 83)	
Węgiel aktywny			Lejek sitowy	
			Kolba ssawkowa	
			Kolba stożkowa	300 ml

W kolbie kulistej poj. 250 ml umieszcza się 9 g (0,06 mola) czystego kwasu o-chlorobenzoesowego (1), 31 g świeżo destylowanej aniliny, 9 g węglanu potasowego i 0,2 g tlenku miedziowego. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i ogrzewa w ciągu 2 godzin w temp. wrzenia na łaźni olejowej, po czym usuwa nadmiar aniliny przez destylację z parą wodną, (ok. 1,5 godz.) (2). Do ciemno zabarwionej pozostałości dodaje się węgla aktywnego, ogrzewa 20 min. w temp. wrzenia, odsącza węgiel i zanieczyszczenia na lejku sitowym, przemywając niewielką ilością gorącej wody.

Przesącz wlewa się małymi porcjami, ciągle mieszając bakietką, do roztworu 8 ml stęż. kwasu solnego w 16 ml wody. Natychmiast wytrąca się obfity osad, który po oziębieniu odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą zakwaszoną kwasem solnym i suszy do stałej wagi w eksykatorze próżniowym.

Otrzymuje się 7 g (57% wyd. teor.) drobnokrystalicznego kwasu fenyloantranilowego o temp. topn. 180 – 182° (3).

Uwagi

1. Oczyszczanie kwasu o-chlorobenzoesowego: 60 g technicznego kwasu o-chlorobenzoesowego rozpuszcza się w 200 ml wody, dodaje 20 g węglanu sodowego i 10 g węgla aktywnego, ogrzewa przez 15 min. w temperaturze wrzenia, po czym odsącza od węgla i zanieczyszczeń. Przesącz wlewa się małymi porcjami, mieszając bagietką, do roztworu 31 ml stęż. kwasu solnego w takiej samej ilości wody. Wytrąca się obfity osad, który po oziębieniu odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą zakwaszoną kwasem solnym i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się 41 g kwasu o-chlorobenzoesowego. Oczyszczenie technicznego kwasu o-chlorobenzoesowego jest warunkiem otrzymania dobrej wydajności czystego kwasu fenyloantranilowego. W przeciwnym razie otrzymany kwas jest ciemny, a zabarwienie nie daje się usunąć w toku oczyszczania.

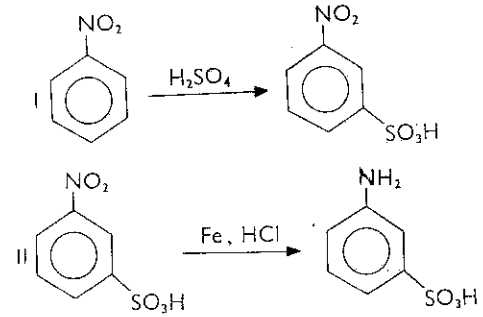
2. Oddestylowanie nadmiaru aniliny sprawdza się reakcją Rungego: do kilku kropli destylatu dodaje się roztwór wapna chlorowanego; w razie zawartości aniliny występuje fioletowe zabarwienie.

3. Kwas fenyloantranilowy przed osiągnięciem temperatury topnienia kurczy się i częściowo rozkłada. Temperatura topnienia zależy od szybkości ogrzewania; najczęściej obserwowana wynosi 181—184°.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. II, New York 1947, str. 15.

4.15. KWASY SULFONOWE

4.15.1. KWAS METANILOWY

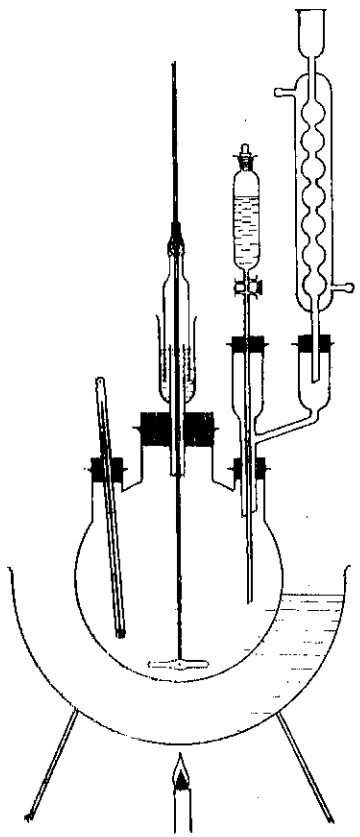


Odczynniki				
Nitrobenzen	41	g	Chlorek sodowy	70 g
Kwas siarkowy dymiący, oleum 25%	70	ml	Żelazo metal., opiłki	60 g
			Kwas solny 30%	10 ml
			Węglan sodowy bezw.	

Aparatura				
I. Kolba trójszyjna	500	ml	II. Kolba trójszyjna	2 l
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym			Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Nasadka dwuramienna			Chłodnica zwrotna	
			Lejek sitowy	

Wkraplacz
Chłodnica zwrotna
Łaźnia olejowa
Kolba stożkowa 500 ml
Lejek sitowy
Kolba ssawkowa
Lejek sitowy
Kolba ssawkowa
Kolba stożkowa 500 ml
Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 55)

I. W kolbie trójszyjnej poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz, chłodnicę zwrotną oraz termometr (1), umieszcza się 70 ml kwasu siarkowego dymiącego (2) i ogrzewa w łaźni olejowej do temp. 70°. Następnie wkrapla się (3), mieszając, 41 g (0,33 mola) nitrobenzenu (4). Po wkropleniu całej ilości nitrobenzenu ogrzewa się jednocześnie mieszając, przez dalsze 30 min. w temp. 110—115°.



Ryc. 128. Zestaw do syntezy kwasu metanilowego.

Po tym czasie pobrana z mieszaniny próbka rozcieńczona nadmiarem wody nie powinna wydzielać zapachu nitrobenzenu. W przypadku gdy zapach będzie wyczuwalny, należy dodać dalsze 10 ml dymiącego kwasu siarkowego i ogrzewać mieszaninę reagującą w temp. 110—115° przez ok. 15 min. W razie potrzeby powtarza się podaną czynność, aż do całkowitego zaniku zapachu nitrobenzenu.

Po oziębieniu do temperatury pokojowej zawartość kolby wlewa się ostrożnie, jednocześnie mieszając, na 200 g pokruszonego lodu, umieszczonego w zlewce. Po stopieniu lodu nierozpuszczalne zanieczyszczenia odsącza się na lejku sitowym, przesącz umieszcza w zlewce i mieszając, dodaje małymi porcjami 70 g chlorku sodowego (5). Po dodaniu całej ilości soli miesza się przez dalsze 30 min., pozostawia przez noc i odsącza wydzielony osad na lejku sitowym, po czym wyciska dokładnie między arkuszami bibuły i suszy na powietrzu przez kilka dni.

II. W kolbie trójszyjnej poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę zwrotną (6) umieszcza się 80 g opiłków żelaznych, 10 ml 30% kwasu solnego oraz 340 ml wody. Zawartość kolby ogrzewa się na siatce azbestowej do wrzenia i mieszając, dodaje małymi porcjami, w ciągu 1 godz., otrzymany w cz. I kwas m-nitrobenzenosulfonowy.

Po dodaniu całej ilości kwasu ogrzewa się jeszcze 0,5 godz. w temperaturze wrzenia (7). Następnie dodaje się stałego węglanu sodowego do reakcji alkalicznej (papierek lakmusowy) (8), sączy przez lejek sitowy, a pozostałość na sączku przemywa kilkakrotnie gorącą wodą (oddzielanie zanieczyszczeń). Otrzymuje się bezbarwny przesącz, który czerwienieje podczas stania na powietrzu.

Przesącz zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem do obj. ok. 200 ml, a następnie zakwasza stęż. kwasem solnym (papierek Kongo) (9). Wytrąca się bezbarwny, krystaliczny osad (płatki), który oczyszcza się przez krystalizację z wody (12 ml/1 g) z dodatkiem węgla aktywnego.

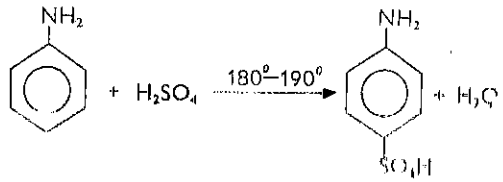
Otrzymuje się 40—45 g (70—78% wyd. teor.) czystego kwasu metanilowego (10).

Uwagi

1. Wkraplacz i chłodnicę zwrotną łączy się z boczną szyją kolby trójszyjnej za pomocą nasadki dwuramiennej (por. ryc. 128).
2. Oleum 25%.
3. Koniec rurki odpływowej wkraplacza powinien znajdować się tuż nad powierzchnią cieczy — zapobiega to rozpryskiwaniu nitrobenzenu.
4. Należy wkraplać powoli, aby temperatura mieszaniny nie podniosła się powyżej 100—105°.
5. Surowy kwas m-nitrobenzenosulfonowy wydziela się zazwyczaj (wysalanie) w postaci bezbarwnej, gąbczastej masy.
6. Wolny tubus kolby zatyka się szczelnie korkiem, aby uniknąć zmian w stężeniu wskutek odparowywania wody.
7. Mała próbka utworzonej zawiesiny naniesiona na bibułę powinna pozostawiać bezbarwną plamę. Plama brunatna wskazuje na nieukończenie procesu redukcji. W tym przypadku należy dodać ok. 2 ml 30% kwasu solnego i ogrzewać w temperaturze wrzenia przez ok. 20 min.
8. Węglan sodowy dodaje się małymi porcjami, jednocześnie mieszając.
9. Barwa papierka Kongo zmienia się w granicach pH 4—2.
10. Kwas metanilowy nie posiada charakterystycznej temperatury topnienia, ogrzewany ulega stopniowemu rozkładowi (zwęgla się).

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 566.

4.15.2. KWAS SULFANILOWY
(Kwas p-aminobenzenosulfonowy)



I metoda

Odczynniki		Aparatura	
Anilina	20,4 g	Kolba kulista	250 ml
Kwas siarkowy stęż. (c.wł. 1,84)	74 g	2 kolby stożkowe	1000, 750 ml
Pył cynkowy		Łaźnia olejowa	
Węgiel aktywny		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Lejek do sączenia na gorąco	

W kolbie kulistej długoszyjnej poj. 250 ml umieszcza się 20,4 g świeżo destylowanej aniliny (1), chłodzi z zewnątrz wodą i dodaje ostrożnie 74 g stęż. kwasu siarkowego. Kolbę osusza się, umieszcza w łaźni olejowej (pod wyciągiem) i ogrzewa w temp. 180—190° (2) przez ok. 4 godz. Po ochłodzeniu zawartość kolby wylewa się na ok. 400 g drobno potłuczonego lodu. Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa zimną wodą i dokładnie odciska.

Surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z wody (ok. 15 ml/1 g) z dodatkiem węgla aktywnego. Po przesączeniu na gorąco przesącz pozostawia się do ochłodzenia i po kilku godzinach odsącza wydzielone kryształy na lejku sitowym, przemywa zimną wodą i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się ok. 20 g (50% wyd. teor. w przeliczeniu na $H_2N—C_6H_4—SO_3H \cdot {}^1/_2\ H_2O$) czystego produktu w postaci bezbarwnych ciężkich kryształów (3).

II metoda

Odczynniki		Aparatura	
Anilina	15 g	Kolba kulista	100 ml
Kwas siarkowy stęż. (c.wł. 1,84)	18,4 g	2 kolby stożkowe	1000, 750 ml
Pył cynkowy		Kolba ssawkowa	
Węgiel aktywny		Lejek Babo	
		Lejek sitowy	

Do kolby kulistej poj. 100 ml, umieszczonej w lejku Babo (pod wyciągiem), wprowadza się 15 g świeżo destylowanej aniliny (1). Kolbę zaopatruje się w termometr umocowany w korku z bocznym wycięciem (4). Następnie wprowadza się ostrożnie 18,4 stęż. kwasu siarkowego (5). Zawartość kolby ogrzewa się przez 5—10 min. w temp. 200—210° (6). Masa, początkowo stopiona, zestala się, przy czym obficie wydziela się para wodna. Po ochłodzeniu produkt reakcji ekstrahuje się gorącą wodą (7).

Połączone porcje uzyskanego ekstraktu wodnego ogrzewa się do rozpuszczenia ewentualnie wydzielonego osadu, dodaje niewielką ilość węgla aktywnego, ponownie ogrzewa kilka minut w temperaturze wrzenia i sączy na gorąco. Przesącz, po ochłodzeniu do temperatury pokojowej chłodzi się dalej w wodzie z lodem, po czym odsącza wydzielony produkt na lejku sitowym i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się ok. 15 g (50% wyd. teor. w przeliczeniu na $H_2N—C_6H_4—SO_3H \cdot {}^1/_2\ H_2O$) kwasu sulfanilowego w postaci bezbarwnych kryształów (3).

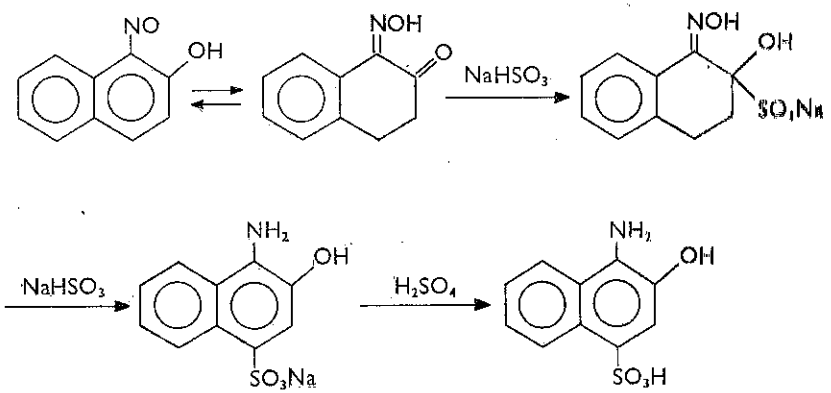
Uwagi

1. Anilinę należy destylować z dodatkiem pyłu cynkowego; temp. wrz. 183°.
2. Sulfonowanie jest zakończone, jeżeli próbka mieszaniny (2 krople) całkowicie rozpuści się w 2—3 ml 10% roztworu NaOH. Przez prowadzenie reakcji w temp. 190—195° można uzyskać skrócenie czasu ogrzewania.
3. Kwas sulfanilowy nie posiada charakterystycznej temperatury topnienia, ogrzewany ulega stopniowemu rozkładowi (powyżej 200° ciemnieje i zwęgla się).
4. Termometr zanurzony w mieszaninie reagującej nie powinien dotykać dna kolby.
5. Reakcja jest egzotermiczna, mieszanina silnie się rozgrzewa.
6. Podanych granic temperatur należy ściśle przestrzegać, gdyż przy przekroczeniu 210° może nastąpić zwęglenie produktu.
7. Ekstrakcję prowadzi się niewielkimi porcjami wrzącej wody, zużywając łącznie 500—600 ml.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 597.

Modyfikacje opracowano w Katedrze Chemii Organicznej AM w Łodzi.

4.15.3. KWAS 1-AMINO-2-NAFTOLO-4-SULFONOWY (ODCZ.)



Odczynniki		Aparatura	
α-nitrozo-β-naftol		Zlewka grubościenna	150 ml
Wodorosiarczyn sodowy, roztwór 30%	48 g	Lejek sitowy	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 24%	3,1 g	Kolba ssawkowa	
Kwas siarkowy stęż. (c.wł. 1,84)	17,8 g	Kolba kulista szerokoszyjna	250 ml
Alkohol etylowy		Mieszadło mechaniczne	

Z 7,2 g (0,05 mola) β-naftolu przygotowuje się α-nitrozo-β-naftol (synteza 4.16.15, str. 333).

Wydzielony α-nitrozo-β-naftol odsącza się szybko na lejku sitowym, przemywa dokładnie wodą, wilgotny osad przenosi do zlewki poj. 150 ml, dodaje 48 g ochłodzonego do 5° 30% roztworu wodorosiarczynu sodowego i 3,1 g 24% roztworu wodorotlenku sodowego (1). Zawartość zlewki miesza się energicznie, następnie rozcieńcza wodą do obj. 96 ml i miesza w dalszym ciągu (ok. 15 minut) do całkowitego rozpuszczenia α-nitrozo-β-naftolu.

Ciemny, zazwyczaj nieprzezroczysty roztwór sączy się szybko przez lejek sitowy (2), po czym klarowny żółty przesącz przenosi bezpośrednio do kulistej szerokoszyjnej kolby poj. 250 ml owiniętej szczelnie czarnym papierem, rozcieńcza wodą do obj. 170 ml i silnie mieszając wlewa powoli po ściankach kolby 17,8 g stęż. kwasu siarkowego (3).

Mieszaninę zabezpiecza się przed dostępem światła i umieszcza pod wyciągiem; w wyniku egzotermicznie przebiegającej samorzutnie reakcji temperatura podnosi się szybko do 35—40° i przez dłuższy czas, do ukończenia reakcji, utrzymuje w granicach 45—50° (4).

Zawartość kolby pozostawia się na kilkanaście godzin, wydzielony kwas odsącza na lejku sitowym i dobrze odciska. Osad przenosi się do zlewki, rozciera na gęstą masę z 8 ml wody, sączy ponownie, przemywa 8 ml zimnej wody, a następnie ciepłym etanolem do uzyskania bezbarwnego przesączu (5).

Otrzymuje się 8,9—9,1 g (75—78% wyd. teor. w przeliczeniu na β-naftol) kwasu 1-amino-2-naftolo-4-sulfonowego (jasnoszare igiełki).

Uwagi

1. Roztwór wodorotlenku sodowego dodaje się w celu zobojętnienia kwasu siarkowego, który zazwyczaj nie zostaje całkowicie usunięty przy przemywaniu α-nitrozo-β-naftolu. Kwas powoduje wydzielanie dwutlenku siarki i redukcję nitrozozwiązku, przed utworzeniem produktu przyłączania wodorosiarczynu.

2. Sączenie ma na celu usunięcie oleistych zanieczyszczeń, które powstają podczas reakcji.

3. Jeżeli podane czynności wykonuje się szybko, otrzymany kwas ma zabarwienie jasnoszare, w przeciwnym razie roztwór czerwienieje i otrzymuje się produkt szaroczerwony.

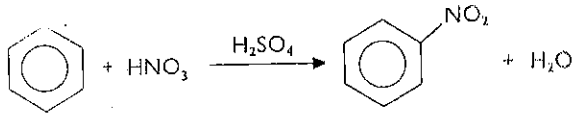
4. Jeżeli po dodaniu kwasu siarkowego nie obserwuje się wzrostu temperatury, należy zawartość kolby ogrzewać łagodnie przez 1 godz. do temp. 50°, a następnie pozostawić na 12 godz.

5. Po alkoholu wskazane jest przemycie osadu niewielką ilością wody nasyconej dwutlenkiem siarki.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. II, New York 1947, str. 42.

4.16. ZWIĄZKI NITROWE I NITROZOWE

4.16.1. NITROBENZEN



Odczynniki		Aparatura	
Benzen	50 g	Kolba kulista	500 ml
Kwas azotowy (c.wł. 1,4)	80 g	Chłodnica powietrzna	
Kwas siarkowy (c.wł. 1,84)	120 g	Kolba stożkowa	150 ml
Wodorotlenek sodowy	5 g	Rozdzielacz	250 ml
Chlorek wapniowy bezw.	5 g	Zestaw do destylacji (ryc. 35; kolba dest. poj. 100 ml)	

W kolbie kulistej poj. 500 ml umieszcza się 120 g (65 ml) stęż. kwasu siarkowego, po czym stopniowo dodaje 80 g (58 ml) stęż. kwasu azotowego. Do otrzymanej mieszaniny nitrującej, ochłodzonej do temperatury pokojowej, wprowadza się małymi porcjami, wstrząsając, 50 g (58 ml; 0,64 mola) benzenu, tak regulując szybkość dodawania, aby temperatura utrzymywała się w granicach 50—60° (1). Po dodaniu całej ilości benzenu, w celu dokończenia reakcji, zawartość kolby ogrzewa się pod chłodnicą powietrzną przez 1 godz. na łaźni wodnej o temp. 60°.

Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zawartość kolby przenosi się do rozdzielacza i oddziela górną warstwę nitrobenzenu od mieszaniny kwasów (warstwa dolna). Do warstwy nitrobenzenu dodaje się 50 ml wody, dokładnie wytrząsa, oddziela dolną warstwę (nitrobenzen), którą z kolei przemywa się 2—3-krotnie 50 ml porcjami 5% roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie 50 ml porcjami wody do reakcji obojętnej i dokładnie oddziela dolną warstwę surowego nitrobenzenu (2).

Starannie przemyty i oddzielony od wody nitrobenzen przenosi się do kolby stożkowej, dodaje 5 g bezw. chlorku wapniowego i ogrzewa na łaźni wodnej pod chłodnicą powietrzną, aż do otrzymania klarownego płynu. Następnie nitrobenzen sączy się bezpośrednio do kolby destylacyjnej i destyluje przy użyciu chłodnicy powietrznej (3), zbierając frakcję główną w temp. 205—211°.

Otrzymuje się 65—70 g (82—89% wyd. teor.) nitrobenzenu w postaci jasnożółtej cieczy silnie załamującej światło, o charakterystycznym zapachu gorzkich migdałów (4).

Uwagi

1. Temperaturę mieszaniny reagującej mierzy się po dodaniu każdej porcji benzenu, a w przypadku przekroczenia podanych granic chłodzi, wstawiając kolbę do zimnej wody.

2. Przemywanie 5% roztworem NaOH należy prowadzić do uzyskania alkalicznego odczynu warstwy wodnej. Niestaranne wymycie nitroben-

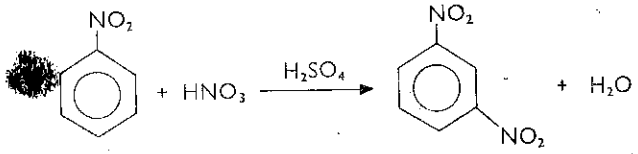
zenu od pozostałości mieszaniny nitrującej jest przyczyną otrzymania po destylacji nitrobenzenu barwy ciemnoczerwonej, nie dającej się usunąć przez powtórną destylację.

3. Suszenie w podany sposób nie daje produktu całkowicie bezwodnego w związku z czym podczas destylacji przedgonu obserwuje się mętny destylat i krople wody uporczywie pozostające w chłodnicy. Po osiągnięciu temperatury wrzenia frakcji głównej, należy przerwać destylację, wysuszyć chłodnicę lub zmienić na suchą. Następnie po wrzuceniu świeżego kamyczka wrzennego destylację prowadzi się dalej, otrzymując już całkowicie klarowny destylat.

4. Nitrobenzen, w szczególności jego pary, są silnie toksyczne.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 41.

4.16.2. m-DWUNITROBENZEN



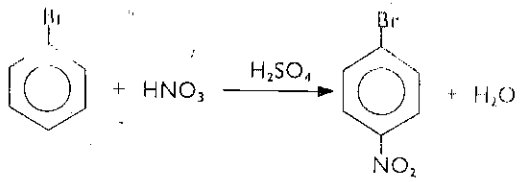
Odczynniki		Aparatura	
Nitrobenzen	10 g	Kolba kulista	250 ml
Kwas azotowy dymiący (c.wł. 1,5)	15 g	Zlewka	500 ml
Kwas siarkowy stęż. (c.wł. 1,84)	25 g	Lejek sitowy	
Etanol	35 g	Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 250 ml, umieszczonej pod wyciągiem, przygotowuje się mieszaninę nitrującą z 25 g (14 ml) stęż. kwasu siarkowego i 15 g (10 ml) dymiącego kwasu azotowego. Następnie porcjami, wstrząsając, dodaje się 10 g (0,08 mola) nitrobenzenu. Zawartość kolby ogrzewa się w dalszym ciągu wstrząsając, przez 30 min. na łaźni wodnej, po czym chłodzi i wlewa mieszając, do 200 ml zimnej wody, umieszczonej w zlewce poj. 500 ml. Zestalony produkt odsącza się na lejku sitowym, wymywa dokładnie wodą i odciska między arkuszami bibuły. Oczyszcza się przez krystalizację z etanolu (3 ml/1 g).

Otrzymuje się 10—12 g (73—88% wyd. teor.) m-dwunitrobenzenu w postaci bezbarwnych lub jasnożółtych kryształów o temp. topn. 89—91°.

Piśmiennictwo. *Gattermann L., Wieland T.:* Die Praxis des organischen Chemikers, Berlin 1962, str. 146.

4.16.3. p-BROMONITROBENZEN



Odczynniki		Aparatura	
Bromobenzen	3,2 g	Kolba kulista	50 ml
Kwas azotowy stęż. (c.wł. 1,4)	5,7 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż. (c.wł. 1,84)	7,4 g	Lejek sitowy	
Alkohol etylowy		Kolba ssawkowa	

Do kolby kulistej poj. 50 ml wprowadza się 5,7 g stęż. kwasu azotowego i 7,4 g stęż. kwasu siarkowego. Mieszaninę nitrującą oziębia się do temperatury pokojowej, a następnie, często wstrząsając i utrzymując temp. w granicach 50—60° (1), wkrapla 3,2 g (0,02 mole) bromobenzenu w ciągu około 10 min. Po ukończeniu wkraplania zawartość kolby miesza się jeszcze 30 min. w temperaturze otoczenia, a następnie kolbę zaopatruje w małą chłodnicę zwrotną i ogrzewa na łaźni wodnej dalsze 30 min. Po tym czasie mieszaninę pozostawia się do ochłodzenia i wylewa, jednocześnie mieszając, do 40 ml zimnej wody.

Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa starannie wodą, odciska i suszy na powietrzu (3,5 g surowego produktu).

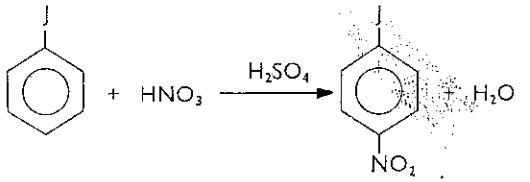
Po krystalizacji z etanolu otrzymuje się 2,7—2,9 g (65—70% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego p-bromonitrobenzenu o temp. topn. 124 do 125°.

Uwaga

1. Temperaturę mieszaniny reagującej należy kontrolować dość często. W razie wzrostu temperatury kolbę chłodzi się zimną wodą.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 535.

4.16.4. p-NITROJODOBENZEN



Odczynniki		Aparatura	
Jodobenzen	3 g	Kolba kulista	50 ml
Kwas siarkowy stęż.	15 ml	Chłodnica powietrzna	
Kwas azotowy stęż.	15 ml	Zlewka	100—150 ml

Alkohol etylowy	Mały lejek sitowy	
	Kolba ssawkowa	
	2 kolby stożkowe	100 ml
	Chłodnica zwrotna	

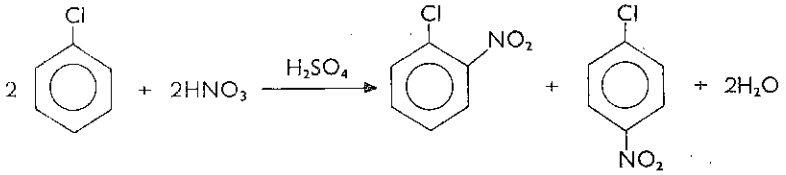
Do kolby kulistej poj. 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną, wprowadza się 15 ml stęż. kwasu siarkowego, a następnie jednocześnie wstrząsając 15 ml stęż. kwasu azotowego, po czym dodaje 3 g jodobenzenu. Zawartość kolby ogrzewa się przez 15 min. na łaźni wodnej o temperaturze ok. 50°, w dalszym ciągu od czasu do czasu wstrząsając.

Po ochłodzeniu mieszaninę wylewa się do 75—80 ml wody, wydzielony żółty osad odsącza, przemywa dokładnie wodą, odciska i suszy. Surowy produkt krystalizuje się z ok. 30 ml etanolu.

Otrzymuje się 2,9—3,3 g (80—90% wyd. teor.) żółtego, krystalicznego (igły) p-nitrojodobenzenu o temp. topn. 171—173°.

Piśmiennictwo. *Wilkinson J. H.:* Semi-micro Organic Perparations, London 1954, str. 63.

4.16.5. o- i p-NITROCHLOROBENZEN



Odczynniki		Aparatura	
Chlorobenzen	14,6 g	2 zlewki	150, 250 ml
Kwas azotowy (d 1,5)	9 g	Wkraplacz	25 ml
Kwas siarkowy stęż.	18,3 g	Mieszadło mechaniczne	
Chlorek wapniowy		Lejek sitowy	
Alkohol etylowy		Kolba ssawkowa	
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 15—20 ml — ryc. 64)	

Do zlewki poj. 150 ml wprowadza się 9 g stęż. kwasu azotowego i 18,3 g stęż. kwasu siarkowego (1), a następnie wkrapla powoli w temp. 25—30°, jednocześnie mieszając, 14,6 g (0,13 mola) chlorobenzenu. Po dodaniu chlorobenzenu ogrzewa się przez 2 godz. w łaźni wodnej o temp. 48 do 50° w dalszym ciągu mieszając. Po ochłodzeniu zawartość zlewki wylewa się na 40 g drobno potłuczonego lodu, dekantuje wodę znad wydzielonej półstałej masy (mieszaniny izomerów orto i para), którą z kolei przemywa się wodą najpierw o temp. 70° a potem zimną.

Następnie odsącza się surowy półstały produkt na lejku sitowym (2) (przesącz I), wprowadza do 60 ml wody o temp. 70°, miesza i dekantuje wodę znad oleju. Po oziębieniu warstwy oleistej odsącza się wydzielony osad (przesącz II) (3).

Przesącz I i II łączy się, oddziela oleistą warstwę, suszy chlorkiem wapniowym i odsącza od środka suszącego. Oleisty płyn oziębia się i po pewnym czasie odsącza wydzielony krystaliczny osad, który łączy się z główną ilością stałego produktu oddzielonego uprzednio od przesączu II. Połączone osady oczyszcza się przez krystalizację z etanolu.

Otrzymuje się 7,2—8,2 g (70—80% wyd. teor.) p-nitrochlorobenzenu w postaci jasnożółtych kryształów o temp. topn. 81—83°.

Przesącz (po oddzieleniu izomeru para) oziębia się w lodzie, odsącza wydzielony izomer orto (4) i oczyszcza przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (bez stosowania chłodnicy wodnej) zbierając frakcję wrzącą w temp. 116—119°/8 mm Hg (5).

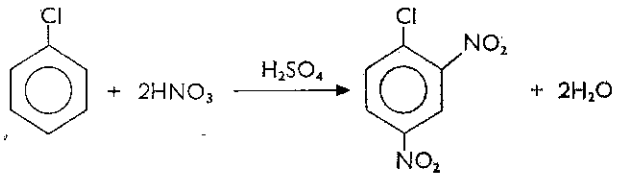
Otrzymuje się 3,6—4,1 g (35—40% wyd. teor.) jasnożółtego krystalicznego (igły) o-chloronitrobenzenu o temp. topn. 33° (6).

Uwagi

1. Przygotowanie mieszaniny nitrującej i reakcję nitrowania należy przeprowadzić pod wyciągiem.
2. Osad składa się głównie z izomeru para zanieczyszczonego niewielką ilością oleistego izomeru orto. Natomiast w przesączu znajduje się izomer orto i część rozpuszczonego w nim izomeru para.
3. Przesącz II zawiera pozostałą niewielką ilość izomeru orto.
4. Jeżeli po dłuższym chłodzeniu w lodzie olej nie zestali się, oczyszcza się go bezpośrednio przez destylację.
5. o-Nitrochlorobenzen można destylować również pod zwykłym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temp. 244—247°.
6. Obydwa izomery są bardzo toksyczne i działają parząco na skórę.

Piśmiennictwo. *Bobrański B.:* Preparatyka organicznych środków leczniczych, Warszawa 1953, PZWL, str. 190.

4.16.6. 2,4-DWUNITROCHLOROBENZEN



Odczynniki		Aparatura	
Chlorobenzen	11,3 g	Kolba trójszyjna	100 ml
Kwas azotowy dym. (c. wł. 1,52)	14 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas siarkowy stęż.	49 g	Wkraplacz	25 ml
		Zlewka	400 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie trójszyjnej poj. 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszcza się 14 g dymiącego kwasu azotowego i energicznie mieszając wkrapla 11,3 g (0,1 mola) chlorobenzenu, utrzymując temperaturę poniżej 5° (1). Po dodaniu chlorobenzenu zawartość kolby miesza się przez 1 godz. w temp. 5 do 10°, po czym 40—60 min. w temp. 50—55°. Następnie w dalszym ciągu mieszając, wkrapla się ostrożnie 49 g stęż. kwasu siarkowego i ogrzewa przez 1/2 godz. w temp. 110—115°.

Po ochłodzeniu zawartość kolby wylewa się do 200 ml wody z lodem — oddziela się dolna oleista warstwa, która ulega zestaleniu na jasnożółtą masę. Zestaloną masę odsącza się i dla usunięcia pozostałej ilości kwasów ogrzewa do stopienia z 20 ml wody. Następnie wodę dekantuje się, pozostałość oziębia i odsącza na lejku sitowym, dokładnie odciska i suszy.

Otrzymuje się 18—19 g (90—95% wyd. teor.) 2,4-dwunitrochlorobenzenu o jasnożółtym zabarwieniu i temp. topn. 51—52°.

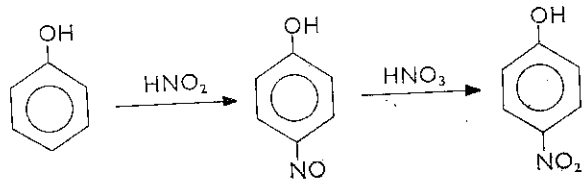
Uwagi

1. Reakcję należy przeprowadzić pod wyciągiem.

2. 2,4-dwunitrochlorobenzen ma właściwości toksyczne, szczególnie działa drażniąco na skórę i błony śluzowe.

Piśmiennictwo. *Fierz-David H. E.*: Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Wien 1947, str. 98.

4.16.7. p-NITROFENOL



Odczynniki:		Aparatura	
Fenol	12 g	Kolba trójszyjna	750 ml
Azotyn sodowy	10,8 g	Mieszadło mechaniczne	
Wodorotlenek sodowy	5,4 g	Wkraplacz	250 ml
Kwas siarkowy stęż. (c. wł. 1,84)	30 g	Lejek sitowy Kolba stożkowa	
Kwas azotowy 23%	120 g	2 kolby stożkowe	250 ml
Wodorotlenek sodowy, roztw. 5%	50 ml	Lejek do sączenia na gorąco	
Węgiel aktywny	2 g		
Kwas solny stęż. (c. wł. 1,18)	10 ml		
Chlorek sodowy			

W kolbie trójszyjnej poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr, umieszcza się ochłodzony do 8° roztwór 12 g fenolu (0,12 mola), 5,4 g wodorotlenku sodowego i 10,8 g azotynu sodowego w 300 ml wody. Zawartość kolby chłodzi się w wodzie z lodem i wkrapla rozcieńczony ok. 27% kwas siarkowy (1) z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 8°, po czym pozostawia na 2 godziny.

Wydzielony osad (p-nitrozofenol) odsącza się na lejku sitowym, przemywa lodowatą wodą i dokładnie odciska. Następnie produkt ten dodaje się małymi porcjami do 23% kwasu azotowego o temperaturze 35°, używając na 1 g 9 g kwasu azotowego i utrzymując temperaturę reakcji w granicach 30—35°. Utworzony ciemnoczerwony roztwór chłodzi się w mieszaninie oziębiającej, po czym odsącza wydzielony krystaliczny osad (jasnobrunatne igły) na lejku sitowym.

Otrzymany osad rozpuszcza się w 50 ml gorącego 5% roztworu wodorotlenku sodowego, ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 2 min. z 1 g węgla aktywnego, sączy na gorąco, dodaje do przesączu 6 g chlorku sodowego, ogrzewa ponownie do wrzenia i pozostawia do krystalizacji. Wydzielone kryształy odsącza się na lejku sitowym, przemywa trzykrotnie 3—5 ml porcjami nasyconego roztworu soli kuchennej i dokładnie odciska. Produkt ten (jasnobrunatny) rozpuszcza się następnie w 50 ml gorącej wody, ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 3 min. z 1 g węgla aktywnego, sączy na gorąco, do przesączu dodaje 6 g chlorku sodowego, ogrzewa ponownie do wrzenia i chłodzi.

Wydzielony krystaliczny pomarańczowy produkt (p-nitrofenolan sodowy) odsącza się na lejku sitowym, przemywa nasyconym roztworem soli kuchennej i dokładnie odciska. Otrzymany osad rozpuszcza się w 8 ml wody, dodaje stężonego kwasu solnego (ok. 7 ml), ogrzewa 3 min. w temperaturze wrzenia i sączy na gorąco. Po oziębieniu przesączu wydziela się bezbarwny krystaliczny osad, który odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą i suszy na powietrzu.

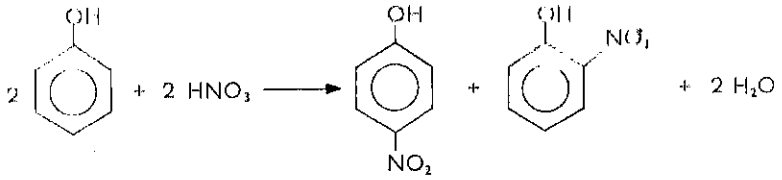
Otrzymuje się 6—7 g (33—39% wyd. teor.) krystalicznego (igły) p-nitrofenolu o temp. topn. 113—114°.

Uwaga

1. Ok. 27% roztwór kwasu siarkowego przygotowuje się z 30 ml stęż. kwasu siarkowego i 80 ml wody. Podczas przygotowywania roztworu należy zachować ostrożność. Stężony kwas siarkowy należy wlewać do wody (a nie odwrotnie) powoli po ściance kolby stożkowej, ostrożnie wymieszać, ochłodzić i przenieść do wkraplacza.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.*: Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 93.

4.16.8. o- i p-NITROFENOLE



Odczynniki		Aparatura	
Fenol	32 g	Kolba trójszyjna	500 ml
Kwas azotowy 30%	150 g	Mieszadło mechaniczne	
Wodorotlenek sodowy	10 g	Wkraplacz	
Chlorek sodowy	25 g	Rozdzielacz	
Kwas solny 10%	50 g	Zestaw do destylacji	
Węgiel aktywny		z parą wodną	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Lejek do sączenia na gorąco	
		2 kolby stożkowe	300, 1000 ml

W kolbie trójszyjnej poj. 500 ml (1), zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr, umieszcza się 150 g 30% kwasu azotowego i, mieszając, wkrapla 32 g (0,34 mola) upłynnionego wodą fenolu (2), regulując szybkość wkraplania i chłodzenie kolby z zewnątrz w ten sposób, aby temperatura mieszaniny reagującej utrzymywała się w granicach 20—25°. Po wkropleniu całej ilości fenolu (co trwa ok. 2 godz.) zawartość kolby miesza się jeszcze przez 30 minut, przenosi do rozdzielacza i pozostawia do następnego dnia dla dokładnego rozdzielenia się warstw.

Dolną warstwę nitrofenoli oddzieloną od górnej warstwy wodnej, przenosi się do kolby kulistej poj. 1000 ml i poddaje destylacji z parą wodną (3) (zestaw ryc. 83). Destylat oziębia się w wodzie z lodem, wydzielony żółty krystaliczny osad odsącza na lejku sitowym, przemywa małą ilością zimnej wody i suszy na powietrzu. Otrzymuje się 14—15 g (30—32% wyd. teor.) o-nitrofenolu w postaci żółtych igieł o temp. topn. 44—46°.

Do pozostałości w kolbie po destylacji z parą wodną dodaje się 10 g wodorotlenku sodowego, 2 g węgla aktywnego, ogrzewa 5 minut w temperaturze wrzenia, po czym sączy na gorąco. Do gorącego przesączu dodaje się 15 g chlorku sodowego, chłodzi, odsącza wydzielony osad na lejku sitowym, przemywa nasyconym roztworem chlorku sodowego i dokładnie odciska. Następnie wilgotny jeszcze osad rozpuszcza się w 4-krotnej wagowo ilości wody, dodaje 2 g węgla aktywnego, ogrzewa do wrzenia, sączy na gorąco i ponownie wysala przez dodanie 10—15 g chlorku sodowego.

Po oziębieniu wydzielony pomarańczowy osad odsącza się na lejku sitowym, przenosi do kolby stożkowej poj. 300 ml, dodaje 50 g 10% kwasu solnego i wody do rozpuszczenia na gorąco. Do tego roztworu dodaje się 2 g węgla aktywnego, ogrzewa 10 min. w temperaturze wrzenia i sączy na gorąco. Po dokładnym oziębieniu odsącza się wydzielony bezbarwny krystaliczny (igły) osad i przemywa wodą.

Po wysuszeniu otrzymuje się 4—4,5 g p-nitrofenolu (8,5—9,5% wyd. teor.) o temp. topn. 113—114°.

Uwagi

1. Można również użyć kolby kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w nasadkę dwuramienną z mieszadłem mechanicznym i wkraplaczem.

2. Fenol upłynnia się przez łagodne ogrzanie z wodą (32 g fenolu/3,5 g wody).

3. Destylację prowadzi się aż do uzyskania klarownego destylatu. Po ochłodzeniu destylatu nie powinien wydzielać się osad.

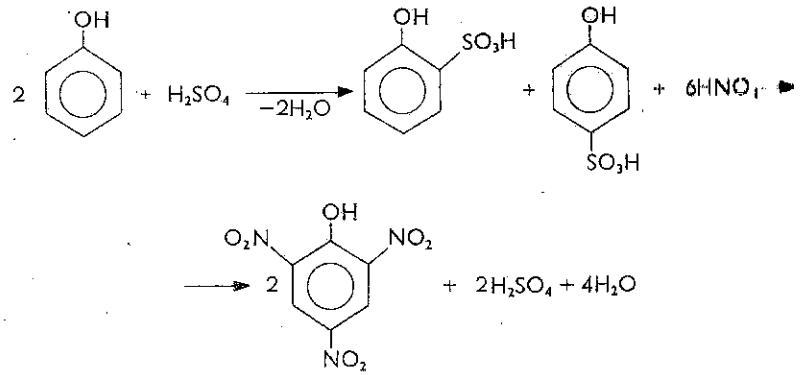
Z uwagi na stosunkowo wysoką temperaturę topnienia o-nitrofenolu, związek ten łatwo krzepnie podczas destylacji w chłodnicy. Nie należy zatem stosować zbyt silnego strumienia wody chłodzącej, a w przypadku wykrystalizowania większej ilości produktu w rurce zgęszczającej chłodnicy należy natychmiast zamknąć dopływ wody do czasu stopienia kryształów i spłynięcia do odbieralnika.

4. Po dodaniu chlorku sodowego przesącz należy ogrzać do wrzenia. Chlorek sodowy powinien rozpuścić się całkowicie, w przeciwnym razie należy dodać możliwie najmniejszą ilość wody, potrzebną do rozpuszczenia NaCl.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 44.

4.16.9. KWAS PIKRYNOWY (ODCZ.)

(2, 4, 6-Trójnitrofenol)



Odczynniki		Aparatura	
Fenol	5 g	Kolba kulista szerokoszyjna	500 ml
Kwas siarkowy stęż.		Kolba stożkowa	50 ml
(c. wł 1,84)	11,5 g	Lejek sitowy	

Kwas azotowy stęż. (c. wł. 1,4)	40 g	Kolba ssawkowa
Alkohol etylowy	20 ml	

W kolbie kulistej poj. 500 ml umieszcza się 5 g (0,053 mola) fenolu, 11,5 g stęż. kwasu siarkowego i dokładnie miesza (1). Zawartość kolby ogrzewa się przez 30 min. w łaźni wodnej, chłodzi do temperatury pokojowej, a następnie w mieszaninie oziębiającej do uzyskania gęstego syropu.

Do ochłodzonej mieszaniny utworzonych kwasów fenolosulfonowych dodaje się jednocześnie mieszając (wstrząsanie) 40 g stęż. kwasu azotowego i pozostawia w temperaturze pokojowej (2), do ustania burzliwie przebiegającej reakcji. Następnie ogrzewa się zawartość kolby na wrzącej łaźni wodnej przez 1½—2 godz., wstrząsając od czasu do czasu; w tym czasie następuje zestalenie górnej, początkowo oleistej, warstwy.

Do powstałej krystalicznej masy dodaje się 50 ml wody, miesza i chłodzi w mieszaninie oziębiającej. Wydzielone kryształy odsącza się na lejku sitowym, przemywa dokładnie zimną wodą (3), odciska i suszy na powietrzu między arkuszami bibuły filtracyjnej. Surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z 55 ml rozcieńczonego alkoholu etylowego (4).

Otrzymuje się 8—9,5 g (66—78% wyd. teor.) żółtego drobnokrystalicznego kwasu pikrynowego o temp. topn. 121—122° (5).

Uwagi

1. Syntezę kwasu pikrynowego należy prowadzić pod dobrze działającym wyciągiem.

2. Początkowo zachodzi gwałtowna, trwająca 1—2 min. reakcja, w czasie której wydzielają się obficie brunatne dymy tlenków azotu.

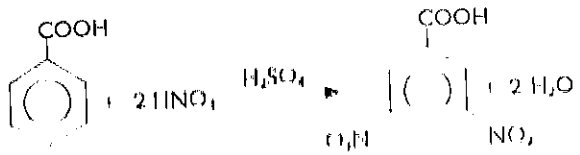
3. Przemywanie ma na celu usunięcie kwasów (siarkowego i azotowego).

4. Do krystalizacji używa się mieszaniny alkohol etylowy/woda (1 : 2).

5. Suchy kwas pikrynowy ulega łatwo eksplozji. Z tego powodu należy przechowywać go w stanie wilgotnym (ok. 10% wody) w słoikach zamykanych zwykłym korkiem, ponieważ nawet drobne ilości, jakie mogą się dostać pomiędzy korek szlifowany a szyjkę słoika, mogą pod wpływem tarcia spowodować eksplozję.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Text-Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 649.

4.16.10. KWAS 3,5-DWUNITROBENZOESOWY (ODCZ.)



Odczynniki		Aparatura	
Kwas benzoesowy	12,2 g	Kolba kulista	250 ml
Kwas siarkowy stęż. (c. wł. 1,84)	60 ml	Wkraplacz	50 ml
		Łaźnia olejowa	
Kwas azotowy dym. (c. wł. 1,52)	35 ml	Kolba stożkowa szerokoszyjna (lub zlewka	750 ml 800 ml)
Alkohol etylowy 50%	55 ml	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 250 ml umieszcza się 12,2 g (0,1 mola) kwasu benzoesowego, 60 ml stęż. kwasu siarkowego i dodaje powoli 20 ml dym. kwasu azotowego w porcjach po 2—3 ml (1). W czasie dodawania kwasu azotowego zawartość kolby miesza się (termometrem), utrzymując temperaturę w granicach 70—90° (2).

Po dodaniu kwasu azotowego otwór kolby nakrywa się szkiełkiem zegarkowym i pozostawia na 5 godzin, a następnie ogrzewa na łaźni wodnej przez 4 godz. Po ochłodzeniu mieszaniny reagującej do temperatury pokojowej (3) dodaje się jeszcze 15 ml dymiącego kwasu azotowego i ogrzewa ponownie przez 3 godz. na łaźni wodnej, a następnie przez 4 godz. na łaźni olejowej o temp. 135—145° (4).

Zawartość kolby oziębia się do 0° i wylewa do 320 g mieszaniny wody i drobno potłuczonego lodu (1 : 1). Wydzielone kryształy odsącza się na lejku sitowym, przemywa zimną wodą i suszy na powietrzu (12—13 g surowego produktu o temp. topn. 200—202°).

Po krystalizacji z 55 ml 50% etanolu otrzymuje się 10,5—12 g (49—56% wyd. teor.) bezbarwnego krystalicznego produktu o temp. topn. 205—207°.

Uwagi

1. Syntezę należy przeprowadzać pod wyciągiem, ponieważ w czasie reakcji wydobywają się duże ilości trujących tlenków azotu.

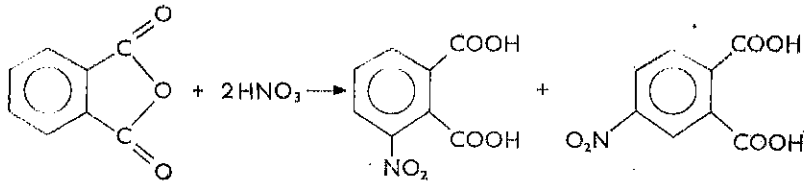
2. W przypadku przekroczenia 90° kolbę należy zanurzyć w zimnej wodzie.

3. Po ochłodzeniu mieszaniny reagującej do temperatury pokojowej powinien wydzielić się żółty, krystaliczny osad.

4. W czasie dodawania kwasu azotowego i ogrzewania na łaźni wodnej, a zwłaszcza olejowej, wydobywają się brunatne dymy tlenków azotu.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Vol. 22, New York 1942, str. 48.

4.16.11. KWAS 3-NITROFTALOWY



Odczynniki		Aparatura	
Kwas siarkowy stęż.		Kolba trójszyjna	250 ml
(c. wł. 1,84)	71 g	Nasadka dwuramienna	
Bezwodnik ftalowy	29,6 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas azotowy dym.		Wkraplacz	
(c. wł. 1,52)	18,6 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Kwas azotowy stęż.			
(c. wł. 1,42)	76 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, termometr i nasadkę dwuramienną z chłodnicą zwrotną i wkraplaczem (1), umieszcza się 71 g stęż. kwasu siarkowego i 26,9 g (0,2 mola) sproszkowanego bezwodnika ftalowego. Zawartość kolby ogrzewa się, mieszając, na łaźni wodnej do osiągnięcia temp. 80° i całkowitego rozpuszczenia bezwodnika ftalowego.

Następnie wkrapla się powoli w ciągu 1—2 godz. 18,6 g dymiącego kwasu azotowego, utrzymując temperaturę w granicach 100—110° (2). Z kolei dodaje się 76 g stęż. kwasu azotowego (3), z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reagującej nie przekroczyła 110°, po czym w dalszym ciągu mieszając, ogrzewa 2 godz. na łaźni wodnej w temp. 90 do 100° i pozostawia na kilka godzin w temperaturze pokojowej.

Zestaloną, krystaliczną masę, przenosi się do 90 ml zimnej wody i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej (4) odsącza mieszaninę produktów nitrowania na lejku sitowym (5) lub Schotta. Wilgotny produkt przenosi się do zlewki, miesza dokładnie z 12 ml zimnej wody i odsącza na lejku sitowym (6). Osad oczyszcza się przez krystalizację z 12—18 ml wody (7).

Otrzymuje się 10,4 g (25% wyd. teor.) drobnokrystalicznego bezbarwnego kwasu 3-nitroftalowego o temp. topn. 213—216° (8).

Uwagi

1. Ze względu na wydobywające się w czasie reakcji trujące tlenki azotu, należy syntezę, do momentu sączenia mieszaniny kwasów 3-nitroftalowego i 4-nitroftalowego, wykonywać pod wyciągiem.

2. W związku z przebiegającą egzotermicznie reakcją nitrowania, po rozpuszczeniu bezwodnika ftalowego, dodawanie kwasu azotowego prowadzi się bez ogrzewania, po wyjęciu kolby z łaźni wodnej.

3. Mieszanina kwasu azotowego dymiącego i stężonego w podanej proporcji ma działanie nitrujące takie, jak sam kwas azotowy dymiący. Zmiana kolejności dodawania kwasów nie daje dobrych rezultatów.

4. Rozcieńczanie stężonych kwasów nieorganicznych, zwłaszcza siarkowego powoduje znaczny wzrost temperatury.

5. W przypadku użycia lejka sitowego, należy zastosować sączek z grubej bibuły filtracyjnej odpornej na działanie kwasów i stężonych alkaliów, lub z płótna i wtedy sączenie należy powtórzyć kilkakrotnie do uzyskania klarownego przesączu.

6. Z przesączu po zagęszczeniu można otrzymać znaczną ilość (rozpuszczalnego w wodzie) kwasu 4-nitroftalowego, tworzącego się obok kwasu 3-nitroftalowego.

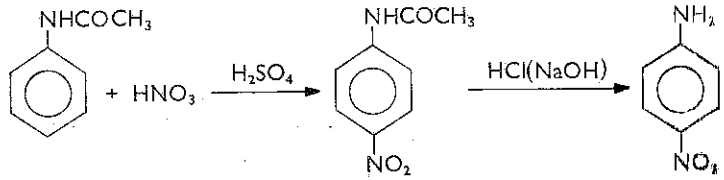
7. Ilość użytej wody uzależniona jest od stopnia wilgotności osadu. Do zapoczątkowania krystalizacji, gorący, przesączony roztwór miesza się do wydzielenia pierwszych kryształów i pozostawia do powolnego ochłodzenia.

8. Jeżeli otrzymany kwas wykazuje niższą temperaturę topnienia np. 205—210°, należy go ponownie przekrystalizować z wody (1,5 ml/1 g). Straty przy krystalizacji wynoszą ok. 15%.

Czysty kwas 3-nitroftalowy o t. t. 217° otrzymuje się również przez krystalizację z kwasu octowego.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Col. Vol. I, New York 1947, str. 408.

4.16.12. p-NITROANILID OCTOWY I p-NITROANILINA



Odczynniki		Aparatura	
Anilid octowy	20 g	3 kolby kuliste	100, 250, 500 ml
Kwas octowy lodowaty	20 ml	Wkraplacz	50 ml
Kwas siarkowy stęż.		3 zlewki	250, 500, 1000 ml
(c. wł. 1,84)	80 g	Lejek sitowy	
Kwas azotowy stęż.		Kolba ssawkowa	
(c. wł. 1,4)	20 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas solny rozc. (1 : 1)			
Wodorotlenek sodowy			
Etanol			

A. p-Nitroanilid octowy

W kolbie kulistej poj. 100 ml umieszcza się 20 g (0,15 mola) anilidu octowego, 20 ml lodowatego kwasu octowego i ogrzewa na siatce azbestowej do rozpuszczenia osadu.

Klarowny roztwór oziębia się do rozpoczęcia krystalizacji, po czym wlewa powoli do zlewki poj. 250 ml, zawierającej 80 g stęż. kwasu siarkowego, utrzymując temp. 30°. Następnie chłodzi się w lodzie do temp. poniżej 5° i powoli wkrapla, mieszając, 20 g stęż. kwasu azotowego, utrzymując temperaturę w granicach 15—20°. Po dodaniu całej ilości kwasu azotowego miesza się jeszcze przez 30 min., po czym wlewa do 250 g wody z lodem. Wydzielony jasnożółty, drobnokrystaliczny osad odsącza się na lejku sitowym i przemywa dokładnie wodą do odczynu obojętnego przesączu (papierek Kongo) (1) i suszy na powietrzu. Otrzymany p-nitroanilid octowy jest dostatecznie czysty do dalszej przeróbki (2).

B. Hydroliza p-nitroanilidu octowego

W kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewa się otrzymany uprzednio p-nitroacetanilid z rozcieńczonym (ok. 18%) kwasem solnym (3) w temperaturze wrzenia przez ok. 30 min. (4). Następnie utworzony czerwony roztwór wlewa się, mieszając, do zimnej wody (25 ml/1 g) i dodaje 30% roztworu wodorotlenku sodowego do wyraźnego odczynu alkalicznego (papierek lakmusowy). Po dokładnym oziębieniu wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą, odciska i oczyszcza przez krystalizację z wody, a w razie potrzeby odbarwia węglem aktywnym (5).

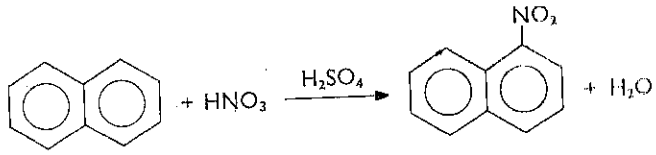
Otrzymuje się 14—16,5 g (68—81% wyd. teor.) p-nitroaniliny w postaci żółtopomarańczowych igieł o temp. topn. 146—147°.

Uwagi

1. Przemywanie ma na celu usunięcie pozostałości kwasów.
2. Surowy p-nitroanilid octowy można oczyścić przez krystalizację z etanolu. Temp. topn. czystego produktu wynosi 215°.
3. Potrzebną do hydrolizy ilość kwasu solnego oblicza się w stosunku do ilości otrzymanego p-nitroanilidu, używając na 1 g 5 ml rozc. kwasu solnego (1 : 1). Hydrolizę p-nitroanilidu octowego można przeprowadzić także w środowisku alkalicznym, używając na 1 g anilidu roztwór 0,5 g wodorotlenku sodowego w 3 ml wody i ogrzewając pod chłodnicą zwrotną przez 3 godz. w temperaturze wrzenia.
4. Roztwór uzyskany po rozcieńczeniu pobranej próbki ok. 10 objętościami wody powinien być klarowny.
5. Dla zwiększenia rozpuszczalności p-nitroaniliny w wodzie można dodać podczas krystalizacji niewielką ilość etanolu. W tych warunkach uzyskuje się jednak niższą wydajność p-nitroaniliny.

Piśmiennictwo. *Wertheim E.:* Organic Chemistry Laboratory Guide, Philadelphia 1940, str. 333.

4.16.13. α-NITRONAFTALEN



Odczynniki		Aparatura	
Naftalen	32 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Kwas azotowy stęż. (c. wł. 1,4)	23 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas siarkowy stęż. (c. wł. 1,8)	60 g	Kolba stożkowa	200 ml
Benzyna	60 ml	Chłodnica zwrotna	
Etanol	30 ml	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr, umieszcza się 5 ml wody, a następnie dodaje powoli 23 g stęż. kwasu azotowego i 60 g stęż. kwasu siarkowego. Mieszaninę oziębia się do temp. 40—45° w zimnej wodzie i wprowadza porcjami, mieszając, 32 g (0,25 mola) dokładnie sproszkowanego naftalenu. Temperatura samorzutnie przebiegającej reakcji nie powinna przekroczyć 40—45°. Pod koniec dodawania naftalenu należy podgrzewać zawartość kolby w ciepłej wodzie, celem utrzymania temperatury w podanych granicach (1).

Po wprowadzeniu całej ilości naftalenu miesza się jeszcze przez 15 min., po czym mieszaninę reagującą pozostawia na 2 godz. w temperaturze pokojowej. Po tym czasie zlewa się znad osadu warstwę kwasów, surowy produkt przemywa dwukrotnie, dokładnie mieszając, przez dekantację wrzącą wodą. Zestalony produkt nitrowania rozdrabnia się i suszy na powietrzu.

Celem oczyszczenia surowy produkt (ok. 25 g) umieszcza się w kolbie stożkowej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i ekstrahuje 3-krotną ilością benzyny w temperaturze wrzenia na łaźni elektrycznej (por. str. 31). Po oziębieniu nierozpuszczalną pozostałość odsącza się na lejku sitowym (2), przemywa kilkakrotnie benzyną, a następnie krystalizuje z ok. 20 ml etanolu.

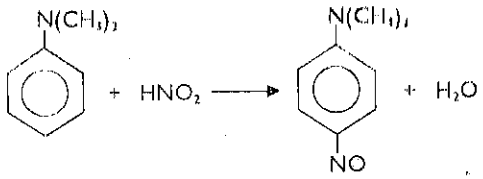
Otrzymuje się 17 g (40% wyd. teor.) krystalicznego, jasnożółtego α-nitronaftalenu o temp. topn. 55—56°.

Uwagi

1. Wyższa temperatura sprzyja tworzeniu się dwunitropochodnych.
2. W przesączu znajduje się głównie nieprzereagowany naftalen.

Piśmiennictwo. *Berkebile J. M., Freis A. H.:* Journal of Chemical Education 25, 617 (1948).

4.16.14. p-NITROZODWUMETYLOANILINA



Odczynniki		Aparatura	
Dwumetyloanilina	3 g	Zlewka	50 ml
Azotyn sodowy	1,8 g	Wkraplacz	10 ml
Kwas solny stęż. (c. wł. 1,19)	12,5 g	Mikrosączek	
		Mała kolba ssawkowa lub probówka	
Kwas solny rozc. (1 : 1)		Rozdzielacz	50 ml
Wodorotlenek sodowy roztw. 10%		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników	
Alkohol etylowy			
Benzen	40 g		
Węglan potasowy bezw.			

W zlewce poj. 50 ml rozpuszcza się 3 g (0,025 mola) dwumetyloaniliny w 12,5 g stęż. kwasu solnego i dodaje ok. 10 g drobno potłuczonego lodu. Po obniżeniu temperatury poniżej 5° wkrapla się powoli, mieszając (bagietką lub termometrem), roztwór 1,8 g azotynu sodowego w 3 ml wody (1), z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 3—5°. Po dodaniu azotynu mieszaninę reagującą pozostawia się na 1 godz. w temperaturze otoczenia. Wydzielony osad odsącza się, przemywa 3-krotnie 2 ml porcjami rozc. kwasu solnego (1 : 1), dobrze odciska, a następnie przemywa niewielką ilością alkoholu i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się ok. 3 g żółtego, krystalicznego chlorowodorku p-nitrozodwumetyloaniliny.

Otrzymany osad soli umieszcza się w rozdzielaczu, dodaje niewielką ilość wody i silnie wstrząsa. Do uzyskanej zawiesiny wprowadza się stopniowo ochłodzony 10% roztwór wodorotlenku sodowego do odczynu zasadowego (papierek lakmusowy) i ekstrahuje 3-krotnie 6 ml porcjami benzenu. Połączone wyciągi benzenowe suszy się węglanem potasowym, po czym odsącza środek suszący i oddestylowuje rozpuszczalnik z łaźni elektrycznej (kolba kulista poj. 15 ml, ryc. 38) do objętości 5—6 ml i zagęszczony ekstrakt pozostawia do krystalizacji. Wydzielony osad (ciemnozielone blaszki) odsącza się i suszy na powietrzu.

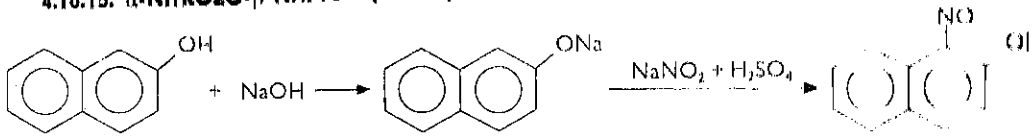
Otrzymuje się 2,6 g (ok. 70% wyd. teor.) p-nitrozodwumetyloaniliny o temp. topn. 84—85°.

Uwaga

1. Podczas dodawania roztworu azotynu sodowego nóżka wkraplacza powinna być zanurzona w mieszaninie reagującej.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 584.

4.16.15. α-NITROZO-β-NAFTOL (ODCZ.)



Odczynniki		Aparatura	
β-Naftol	30 g	Kolba trójszyjna	750 ml
Wodorotlenek sodowy	8,4 g	Wkraplacz	100 ml
Azotyn sodowy	15 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas siarkowy 42% (c. wł. 1,32)	66 g	Lejek sitowy	
Benzyna lekka (t. wrz. 60—80°)		Kolba ssawkowa	

W kolbie trójszyjnej poj. 750 ml, zaopatrzonej w termometr, wkraplacz i mieszadło mechaniczne, umieszcza się roztwór 8,4 g wodorotlenku sodowego w 360 ml wody i dodaje 30 g (0,21 mola) β-naftolu. Zawartość kolby ogrzewa się, mieszając, w łaźni wodnej o temp. 50° do prawie całkowitego rozpuszczenia β-naftolu (ok. 10 min.). Roztwór oziębia się w mieszaninie lodu i soli do temp. —1° i dodaje 15 g sproszkowanego azotynu sodowego.

Po rozpuszczeniu azotynu wkrapla się powoli, jednocześnie mieszając i chłodząc, 66 g 42% kwasu siarkowego (1). Podczas wkraplania kwasu dodaje się porcjami ok. 60 g rozdrobnionego lodu, aby utrzymać temp. —1° do 0°. Wkraplanie kwasu trwa ok. 40 minut. Po dodaniu całej ilości kwasu siarkowego odczyn roztworu powinien być kwaśny (papierek Kongo), a papierek jodoskrobiowy powinien zabarwić się na fioletowo (por. uwaga 2, str. 248).

Zawartość kolby miesza się jeszcze przez godzinę w temp. 0°, po czym odsącza wydzielony żółty krystaliczny osad na lejku sitowym, przemywa zimną wodą do uzyskania w przesączu odczynu obojętnego i suszy kilka dni na powietrzu (2).

Otrzymuje się 30—31 g (83—86% wyd. teor.) α-nitrozo-β-naftolu o temp. topn. 96—97°. Bezwodny i czysty produkt (temp. topn. 105—106°) otrzymuje się przez krystalizację z lekkiej benzyny (15 ml/2 g) (3).

Uwagi

1. Zamiast kwasu siarkowego o c. wł. 1,32 można użyć równoważną ilość stęż. kwasu siarkowego. W tym przypadku dla uzyskania potrzebnego rozcieńczenia dodaje się do kolby odpowiednią ilość potłuczonego lodu.

2. Produkt suszony na powietrzu zawiera ok. 10% wilgoci; bezwodny związek (żółtobrunatny, temp. topn. 105—106°) otrzymuje się po wysuszeniu w eksykatorze próżniowym nad stęż. kwasem siarkowym.

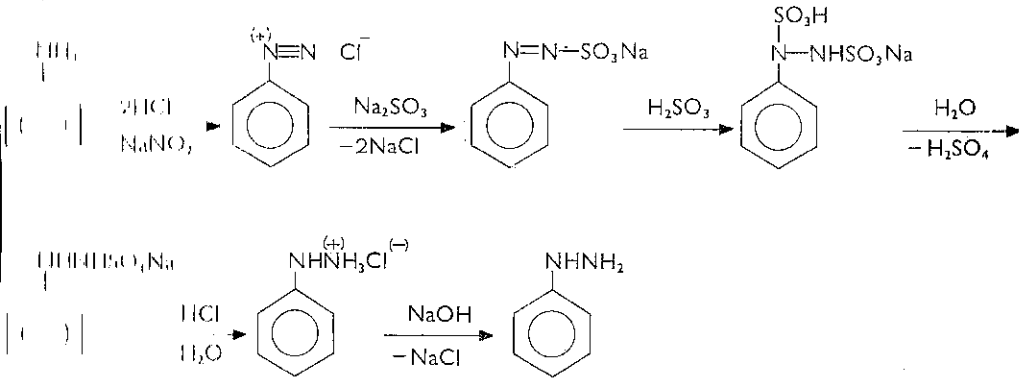
3. Ze względu na łatwopalny rozpuszczalnik, podczas wykonywania

krystalizacji należy zachować dużą ostrożność. Wskazana jest obecność doświadczonego pracownika.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 411.

4.17. POCHODNE HYDRAZYNY

4.17.1. FENYLOHYDRAZYNA



Odczynniki		Aparatura	
Anilina	25 g	Kolba kulista lub trójszyjna	250 ml
Kwas solny 37%	688 g	Mieszadło mechaniczne	
Azotyn sodowy	20 g	Wkraplacz	100, 25 ml
Siarczyn sodowy kryst. (lub bezw. 85 g)	170 g	Kolba kulista	1000 ml
		3 kolby stożkowe	1500, 2 × 100 ml
Cynk, pył	15 g	Lejek sitowy	
Kwas octowy lodowaty	15 g	Kolba ssawkowa	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 20%		Moździerz z pistlem	
		Rozdzielacz	250 ml
Benzen		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (kolba destyl. 50 ml)	
Wodorotlenek sodowy		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 50 ml — ryc. 64)	
		Łaźnia olejowa	

W kolbie kulistej lub trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszcza się 25 g (0,27 mola) świeżo destylowanej aniliny (1) i 63 g 37% kwasu solnego. Zawartość kolby oziębia się w mieszaninie lodu i soli do temp. poniżej 0° i mieszając wkrapla roztwór 20 g azotynu sodowego w 40 ml wody (2) do uzyskania dodatniej reakcji na obecność wolnego kwasu azotawego (papierek jodoskrobiowy, patrz uwaga 2, str. 248). Następnie zawartość kolby wlewa się, jednocześnie mieszając, do przygotowanego uprzednio w kolbie kulistej nasyconego i oziębionego do temp. −5° roztworu 170 g kryst. (lub 85 g bezw.) siarczynu sodowego w około 450 ml wody.

Mieszaninа reagująca przybiera zabarwienie żółte do czerwonego i wydziela się osad (sól sodowa kwasu dwuazobenzenosulfonowego). Zawartość kolby miesza się 1—2 godz. (3), po czym ogrzewa do wystąpienia ciemnoczerwonej barwy i wprowadza, mieszając, 30 g 37% kwasu solnego (4); roztwór przybiera zabarwienie żółtopomarańczowe.

Następnie, energicznie mieszając, dodaje się porcjami na przemian, 15 g pyłu cynkowego i 15 g kwasu octowego lodowatego do odbarwienia roztworu, po czym sączy na gorąco przez zwykły lejek.

Klarowny przesącz przenosi się do kolby stożkowej, dodaje 500 ml (595 g) 37% kwasu solnego i oziębia w mieszaninie lodu i soli. Wydzielony bezbarwny, krystaliczny osad odsącza się na lejku sitowym (5), dokładnie odciska, a następnie przenosi do dużego moździerza i rozciera z wodą na gęstą papkę.

Do otrzymanej zawiesiny dodaje się stopniowo, mieszając 20% roztworu wodorotlenku sodowego do reakcji słabo alkalicznej (papierek lakmusowy). Alkaliczny płyn wodny z wydzieloną na powierzchni czerwonobrunatną oleistą warstwą przenosi się do rozdzielacza i ekstrahuje trzykrotnie po 25 ml benzenu. Połączone wyciągi benzenowe, po dokładnym oddzieleniu od warstwy wodnej, suszy się kilka godzin stałym wodorotlenkiem sodowym (około 10 g), przesącza i przemywa środek suszący niewielką ilością benzenu. Następnie benzen oddestylowuje się z łaźni elektrycznej stosując zestaw podany na ryc. 39.

Pozostały czerwonobrunatny olej przenosi się do kolby Claisena i destyluje pod zmn. ciśn. zbierając frakcję wrzącą w temp. 123—125°/15 mm Hg lub 127—129°/18 mm Hg.

Otrzymuje się 15—17 g (52—60% wyd. teor.) fenylohydrazyny w postaci jasnożółtej oleistej cieczy, która po oziebieniu w wodzie z lodem zestala się na krystaliczną masę o temp. topn. 19—20°.

Uwagi

1. Anilinę należy destylować znad pyłu cynkowego; temp. wrzenia wynosi 181—183°.

2. Temperaturę poniżej 0° powinno się utrzymywać przez cały czas wkraplania roztworu azotynu sodowego.

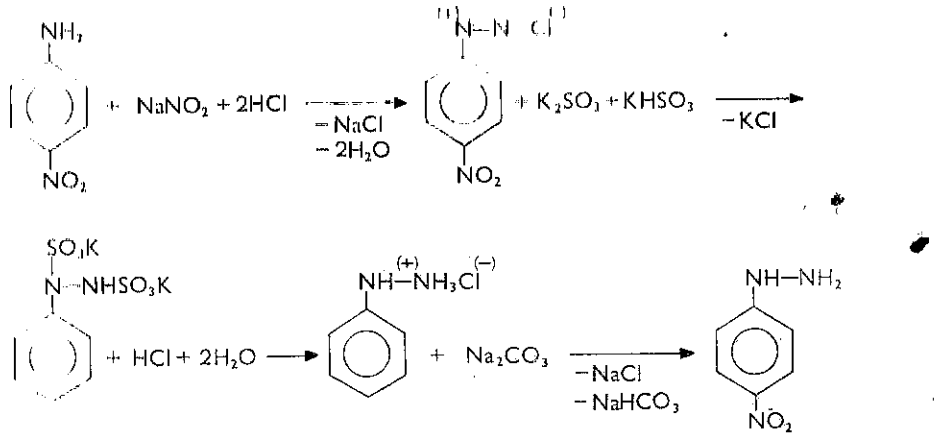
3. Pobrana próbka po ogrzaniu do wrzenia powinna pozostać klarowna. Jeżeli powstanie zmętnienie, należy dodać jeszcze niewielką ilość siarczynu sodowego.

4. Ogrzewanie i dodawanie stęż. kwasu solnego należy wykonać pod wyciągiem.

5. Przez zagęszczenie (na łaźni wodnej) przesączu do połowy objętości można otrzymać jeszcze kilka gramów chlorowodorku fenylohydrazyny.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Kłimek R.*: Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1938, str. 66.

4.17.2. p-NITROFENYLOHYDRAZYNA



Odczynniki		Aparatura	
p-Nitroanilina	13,8 g	Moździerz	
Kwas solny stęż. (d. wł. 1,18)	152,6 ml	Zlewka	250 ml
Azotyn sodowy	8,5 g	Mieszadło mechaniczne	
Węglan sodowy, roztwór 20%		Wkraplacz	25 ml
Wodorotlenek potasowy	16,6 g	Lejek sitowy	
Dwutlenek siarki		Kolba ssawkowa	
Węglan potasowy	ok. 44 g	Parownica	
Alkohol bezw.	ok. 190 ml	Kolba stożkowa	300 ml

Przygotowanie roztworu siarczynu potasowego: Roztwór 16,6 g wodorotlenku potasowego w 70 ml wody wysyca się dwutlenkiem siarki, a następnie zobojętnia dodając węglan potasowy w dwóch porcjach (28—30 g; 14 g). Podczas zobojętniania wytrąca się drobnokrystaliczny osad siarczynu potasowego, który łącznie z roztworem stosuje się do syntezy.

W zlewce poj. 250 ml rozpuszcza się 13,8 g (0,1 mola) dokładnie roztartej w moździerzu p-nitroaniliny (1) w 55,5 ml rozcieńczonego kwasu solnego (1 : 1). Zawartość zlewki oziębia się w mieszaninie lodu i soli do temperatury —6°, jednocześnie energicznie mieszając, a następnie do utworzonej zawiesiny wkrapla roztwór 8,5 g azotynu sodowego w 14 ml wody utrzymując temperaturę —6 do —2°. Po dodaniu ok. 90% roztworu azotynu sodowego wykonuje się próbę na obecność wolnego kwasu azotawego za pomocą papierka jodoskrobiowego (2).

Otrzymany jasnożółty roztwór odsącza się szybko od zanieczyszczeń do zlewki umieszczonej w mieszaninie oziębiającej; temperatura roztworu w czasie sączenia nie powinna przekroczyć 5°. Uzyskany przesącz zobojętnia się, jednocześnie mieszając i chłodząc, 20% roztworem węglanu sodowego (3), następnie oziębia do temperatury poniżej 0° i dodaje porcjami, w ciągu 20—30 min., przygotowany uprzednio i oziębiony (do temp.

0°) roztwór siarczynu potasowego. Podczas dodawania występuje przejściowo zabarwienie czerwonowiśniowe, a następnie wypada jasnożółty produkt addycji.

Zawartość zlewki pozostawia się przez 3 godz. w temperaturze ok. 5°, po czym osad odsącza na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością zimnej wody, a następnie, jeszcze wilgotny, przenosi na parownicę, dodaje 60 ml stęż. kwasu solnego i 32 ml wody. Podczas dodawania kwasu występuje pienienie i temperatura wzrasta do 25°.

Utworzoną gęstą, żółtą zawiesinę pozostawia się na 20 min., mieszając od czasu do czasu, po czym ogrzewa na łaźni wodnej, podwyższając powoli temperaturę do 55° (4). Następnie dodaje się 43 ml stęż. kwasu solnego i ogrzewa do temp. 65°. Osad ulega całkowitemu rozpuszczeniu a roztwór przyjmuje zabarwienie wiśniowoczerwone. Z kolei dodaje się jeszcze 22 ml stęż. kwasu solnego, ogrzewa w temp. 75° do rozpoczęcia krystalizacji (5—10 min.) i pozostawia do ochłodzenia.

Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, po czym rozpuszcza w około 60 ml gorącej wody i w razie potrzeby odsącza od nierozpuszczalnych, smolistych zanieczyszczeń. Jasnoczerwony klarowny przesącz oziębia się w mieszaninie lodu i soli i alkalizuje 20% roztworem węglanu sodowego (papierek lakmusowy). Wytrącony żółtopomarańczowy osad odsącza się na lejku sitowym i suszy na powietrzu. Surowy produkt (9,1—9,4 g) oczyszcza się przez krystalizację z bezwodnego lub 96% etanolu (ok. 20 ml/1 g).

Otrzymuje się 8,3 g (55% wyd. teor.) p-nitrofenylohydrazyny w postaci krystalicznego (igły), czerwonopomarańczowego osadu o temp. topn. 157—158°.

Uwagi

1. Do syntezy stosuje się czystą p-nitroanilinę o t. t. 144—145°, nie zawierającą izomerów orto i meta. Oczyszczenie i oddzielenie uzyskuje się za pomocą destylacji z parą wodną — nielotny jest tylko izomer para.

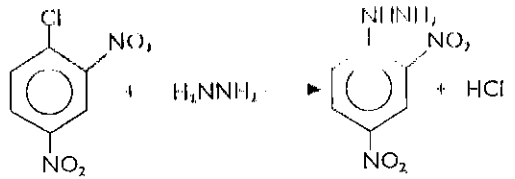
2. Wykonanie próby: po ok. 5 min. od wkroplenia ostatniej porcji roztworu azotynu sodowego przenosi się kroplę mieszaniny reagującej bagietką na szkiełko zegarkowe, rozcieńcza 2—3 kroplami wody i zwilża papierek jodoskrobiowy. Pojawienie się fioletowego zabarwienia wskazuje na obecność wolnego kwasu azotawego.

3. Należy unikać nadmiaru roztworu węglanu sodowego, ponieważ powoduje to wytrącenie osadu i obniża wydajność.

4. Osad ulega częściowemu rozpuszczeniu i pojawia się różowe zabarwienie.

Piśmiennictwo. *Fierz-David H. E., Blangey L.:* Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Wien 1947, Springer-Verlag, str. 93; *Vanino L.:* Handbuch der präparativen Chemie — Organischer Teil, Stuttgart 1937, str. 510.

4.17.3. 2,4-DWUNITROFENYLOHYDRAZYNA (ODCZ.)



Odczynniki

2,4-Dwunitrochlorobenzen	25,7	g
Siarczan hydrazyny	20	g
Octan sodowy kryst.	67	g
lub octan potasowy kryst.	48	g
Etanol	240	ml

Aparatura

Zlewka 300 ml
Kolba trójszyjna 750 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym
Chłodnica zwrotna
Lejek sitowy
Kolba ssawkowa

Przygotowanie roztworu octanu hydrazyny. W zlewce poj. 300 ml miesza się 20 g dobrze sproszkowanego siarczanu hydrazyny z 65 ml gorącej wody. Do utworzonej zawiesiny dodaje się, mieszając, 67 g krystalicznego octanu sodowego i ogrzewa zawartość zlewki w temperaturze wrzenia przez 5 min., następnie chłodzi do temp. 70° i dodaje 45 ml gorącego etanolu. Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa 30 ml gorącego etanolu.

Przesącz (*A*) zawierający roztwór octanu hydrazyny służy w dalszym ciągu syntezy do reakcji kondensacji z 2,4-dwunitrochlorobenzenem (1).

W kolbie trójszyjnej poj. 750 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, rozpuszcza się 25,7 g (0,13 mola) 2,4-dwunitrochlorobenzenu w 130 ml alkoholu etylowego. Do otrzymanego roztworu dodaje się przesącz *A* i mieszając, ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 1 godz. W ciągu ok. 10 min. wydziela się osad, początkowo bezbarwny, który przybiera następnie zabarwienie czerwone. Zawartość kolby chłodzi się, odsącza na lejku sitowym wydzielony surowy produkt kondensacji i przemywa 35 ml ciepłego (60°) alkoholu (2) a następnie 35 ml gorącej wody (3).

Otrzymuje się ok. 17 g (60% wyd. teor.) 2,4-dwunitrofenylohydrazyny w postaci lśniących, pomarańczowych kryształów o temp. topn. 191—193° (rozkł.).

Produkt o podanej temperaturze topnienia jest wystarczająco czysty do wielu zastosowań. Dla dalszego oczyszczenia 2,4-dwunitrofenylohydrazynę o temp. topn. 191—193° (*r*) krystalizuje się z n-butanolu (30 ml/1 g) lub dioksanu (10 ml/1 g).

Po krystalizacji otrzymuje się związek o temp. topn. 199—200° (*r*).

Uwagi

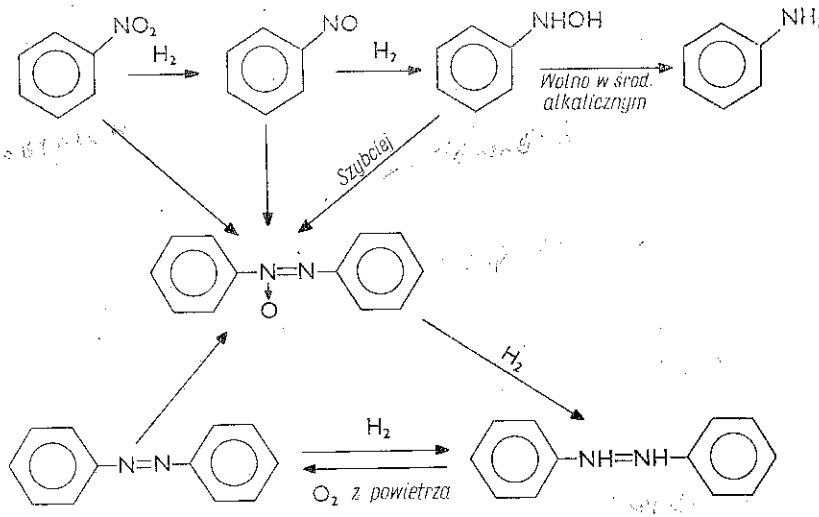
1. Dobre wyniki syntezy 2,4-dwunitrofenylohydrazyny uzyskuje się również przez działanie na 60—64% roztwór hydrazyny (dostępny na rynku) 2,4-dwunitrochlorobenzenem w glikolu trójetylenowym lub dwuetylenowym w temp. ok. 20°.

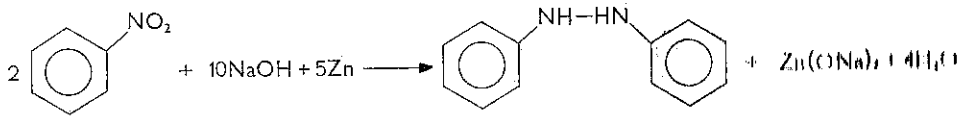
2. Przemywanie surowego produktu alkoholem ma na celu usunięcie nieprzereagowanego 2,4-dwunitrochlorobenzenu.

3. Z wodnoalkoholowego przesączu po odparowaniu do 1/2 obj. otrzymuje się dodatkowo ok. 6 g mniej czystej 2,4-dwunitrofenylohydrazyny.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 650.

4.17.4. HYDRAZOBENZEN





Odczynniki

Nitrobenzen	10	g
Wodorotlenek sodowy	12,2	g
Pył cynkowy	36,6	g
Alkohol etylowy		

Aparatura

Kolba kulista 250 ml
Nasadka dwuramienna
Chłodnica zwrotna
Lejek sitowy
Kolba ssawkowa

Kolbę kulistą poj. 250 ml zaopatruje się w dwuramienną nasadkę Anschütza. Boczny tubus nasadki łączy się za pomocą dłuższego odcinka (15—20 cm) węża gumowego z dolnym wylotem chłodnicy zwrotnej (1), a pionowe odgałęzienie nasadki zamyka korkiem. W kolbie umieszcza się 12,2 g stałego wodorotlenku sodowego w 37 ml wody i do gorącego jeszcze roztworu wlewa 13 ml alkoholu i 10 g (0,08 mola) nitrobenzenu. Na-

stępnie energicznie wstrząsając kolbą, dodaje się 1,5—2 g pyłu cynkowego (2). Po zakończeniu początkowo burzliwie przebiegającej reakcji, dodaje się dalsze porcje pyłu cynkowego z taką szybkością, aby utrzymywać łagodne wrzenie (3). Mieszanina reagująca zabarwia się początkowo czerwono, a po zakończeniu reakcji uwodornienia zmienia barwę na żółtą (4).

Zawartość kolby ogrzewa się przez kilka minut na wrzącej łaźni wodnej, dodaje 125 ml alkoholu i sączy na gorąco od pyłu cynkowego i zanieczyszczeń. Kolbę spłukuje się kilkoma mililitrami gorącego alkoholu, którym przemywa się oddzielony na sączku pył cynkowy.

Przesącz chłodzi się w mieszaninie oziębiającej, wykrystalizowany produkt reakcji odsącza na lejku sitowym, przemywa 50% etanolem z dodatkiem niewielkiej ilości rozcieńczonego kwasu siarkawego, aż do zaniku w przesączu odczynu alkalicznego. Osad suszy się w eksykatorze próżniowym do stałej wagi.

Otrzymuje się 4—5,5 g (65—82% wyd. teor.) prawie bezbarwnego (5) hydrazobenzenu o temp. topn. 123—124°.

Uwagi

1. Chłodnicę zwrotną z bocznym odgałęzieniem nasadki łączy się za pomocą węża gumowego w taki sposób, aby można było swobodnie wstrząsać kolbą. Pionowe odgałęzienie nasadki służy do wsypywania pyłu cynkowego.

2. Jeżeli po dodaniu pierwszej porcji pyłu reakcja nie rozpocznie się samorzutnie, należy dla jej zapoczątkowania ogrzewać kolbę na łaźni wodnej.

3. Szybkość reakcji reguluje się ilością i szybkością dodawania pyłu cynkowego. W przypadku gdy reakcja przebiega zbyt gwałtownie, należy stosować chłodzenie z zewnątrz, jednak tak, aby nie przerwać jej przebiegu.

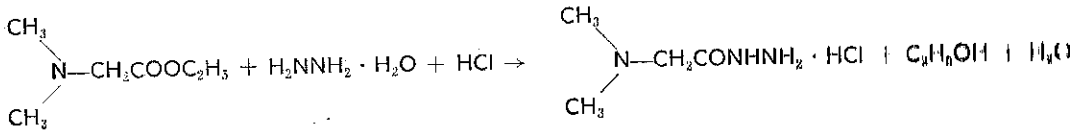
4. W czasie dodawania pyłu cynkowego należy bez przerwy stosować energiczne ręczne mieszanie. W razie przerwania reakcji, mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej.

5. Hydrazobenzen utlenia się łatwo na powietrzu, w związku z czym przybiera barwę żółtopomarańczową. Syntezę należy prowadzić szybko, bez przerw. Całkowicie bezbarwny produkt otrzymuje się w wyniku krystalizacji z etanolu.

Piśmiennictwo. *Gattermann L., Wieland H.:* Preparatyka chemiczna organiczna (tłum. pol.), Kraków 1949, KTW, str. 187.

4.17.5. CHLOROWODOREK I DWUCHLOROWODOREK HYDRAZYDU N-DWUMETYLOGLICYNY (ODCZ.)

I. Chlorowodorek hydrazydu N-dwumetyloglicyny



Odczynniki

Ester etylowy N-dwumetyloglicyny	10 g
Wodzian hydrazyny	4 g
Alkohol bezw.	100 ml
Kwas solny 20%	

Aparatura

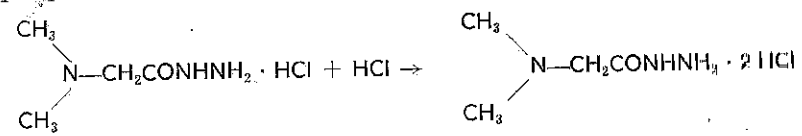
Kolba kulista	200 ml
Chłodnica zwrotna	
Wkraplacz	
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	
Kolba stożkowa	200 ml

W kolbie kulistej poj. 200 ml umieszcza się 10 g (0,07 mola) estru etylowego N-dwumetyloglicyny (patrz str. 201), 4 g wodzianu hydrazyny i 20 ml bezwodnego alkoholu. Zawartość kolby ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną 2 godz. na łaźni wodnej w temperaturze wrzenia. Po ostudzeniu mieszaninę reagującą wylewa się do kolby stożkowej poj. 200 ml, a kolbę kulistą spłukuje 75 ml bezw. alkoholu. Następnie chłodzi się do temp. 0° i wkrapla 5 ml 20% kwasu solnego z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 2° (1).

Po wkropleniu całej ilości kwasu pozostawia się przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, po czym oziębia dokładnie w wodzie z lodem (2) (wytrąca się bezbarwny, krystaliczny — igły — osad) i dodaje 20% roztworu kwasu solnego (3). Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym i suszy w suszarce o temp. 60—80° (4).

Otrzymuje się 6 g (52% wyd. teor.) chlorowodorku hydrazydu N-dwumetyloglicyny w postaci bezbarwnej, krystalicznej, higroskopijnej substancji o temp. topn. 182°.

II. Dwuchlorowodorek hydrazydu N-dwumetyloglicyny



Odczynniki

Alkohol bezw.	20 ml
Chlorowodorek hydrazydu N-dwumetyloglicyny	3 g
Kwas solny 20%	

Aparatura

Kolba stożkowa	50 ml
Wkraplacz	
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	

W kolbie stożkowej poj. 50 ml rozpuszcza się 3 g otrzymanego w sposób opisany powyżej chlorowodorku hydrazydu N-dwumetyloglicyny

w możliwie małej ilości wody (ok. 3 ml). Roztwór oziębia się silnie wodą z lodem do temp. 2°, po czym utrzymując tę temperaturę wkrapla 20% kwas solny (5) i 20 ml bezw. alkoholu. Wytrącony osad odsącza się na lejku sitowym i suszy w eksykatorze próżniowym.

Otrzymuje się 2,3 g (60% wyd. teor.) krystalicznego dwuchlorowodorku hydrazydu N-dwumetyloglicyny o temp. topn. 216—218°.

Uwagi

1. Niedostateczne chłodzenie podczas wkraplania kwasu solnego może spowodować rozkład produktu.

2. Jeżeli po oziębieniu osad nie wytrąci się, należy wewnętrzne ściany naczynia pocierać bagietką.

3. Odczyn roztworu powinien być słabo alkaliczny.

4. Otrzymany w ten sposób produkt jest dostatecznie czysty i może być użyty do otrzymywania dwuchlorowodorku bez dalszego oczyszczania.

5. Kwas solny dodaje się do odczynu silnie kwaśnego (papierek lakmusowy).

Piśmiennictwo. *Viscontini M., Meier J.*: Helvetica Chimica Acta 33, 1772 (1950).

4.18. POCHODNE MOCZNIKA, TIOMOCZNIKA, IZOTIOMOCZNIKA

4.18.1. NITROZOMETYLOMOCZNIK

$$CH_3CONH_2 + Br_2 + 2\,NaOH \rightarrow CH_3{-}NH{-}CO{-}NH{-}COCH_3$$
$$CH_3{-}N{=}C{=}O + CH_3CONH_2 \rightarrow CH_3{-}NH{-}CO{-}NH{-}COCH_3$$
$$CH_3{-}NH{-}CO{-}NH{-}COCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3{-}NH{-}CO{-}NH_2 + CH_3COOH$$
$$CH_3{-}NH{-}CO{-}NH_2 + HONO \rightarrow CH_3{-}N(NO){-}CO{-}NH_2 + H_2O$$

Odczynniki		Aparatura	
Amid kwasu octowego	59 g	Zlewka	4 l
Brom	88 g (28 ml)	Kolba stożkowa	300 ml
Wodorotlenek sodowy	40 g	Lejek sitowy	
Kwas solny stęż.	50 g	Kolba ssawkowa	
Azotyn sodowy	38 g	Zlewka	600 ml
		Kolba stożkowa	200 ml
		Wkraplacz	100 ml

1. Acetylometylomocznik

W zlewce poj. 4 l umieszcza się roztwór 59 g (1 mol) amidu kwasu octowego w 88 g bromu (1) i dodaje powoli, jednocześnie mieszając, roztwór 40 g wodorotlenku sodowego w 160 ml wody. Uzyskaną żółtą mieszaninę ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej do wystąpienia pienienia roztworu (2), po czym ogrzewa jeszcze 2—3 minuty (3). Mieszaninę chłodzi się w lodzie 1—2 godz., wydzielony bezbarwny produkt odsącza na lejku sitowym, przemywa zimną wodą i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się 50 g acetylometylomocznika o temp. topn. 178—180°.

II. Nitrozometylomocznik

Do zlewki poj. 600 ml wprowadza się 49 g acetylometylomocznika (4) i 50 g stęż. kwasu solnego. Zlewkę umieszcza się na wrzącej łaźni wodnej i ogrzewa jednocześnie mieszając, do prawie całkowitego rozpuszczenia się osadu (5), a następnie jeszcze 3—4 min. Łączny czas ogrzewania wynosi 8—12 minut. Uzyskany roztwór rozcieńcza się 50 ml wody i chłodzi w lodzie do temperatury poniżej 10°.

Następnie wprowadza się powoli pod powierzchnię cieczy, przy jednoczesnym mieszaniu, zimny nasycony roztwór 38 g azotynu sodowego w 55 ml wody. Utworzoną zawiesinę pozostawia się przez 5—10 min. w wodzie z lodem, odsącza wydzielony osad na lejku sitowym, przemywa 8—10 ml zimnej wody i suszy na powietrzu lub w eksykatorze pod zmniejszonym ciśnieniem (6).

Otrzymuje się 26—34 g (25—33% wyd. teor.) nitrozometylomocznika w postaci żółtych kryształów o temp. topn. 123—124°.

Uwagi

1. W przypadku trudności przy rozpuszczaniu amidu kwasu octowego w bromie, należy mieszaninę łagodnie ogrzać na łaźni wodnej, uważając, aby straty bromu były jak najmniejsze.

2. Reakcja przebiega niekiedy burzliwie w połączeniu z silnym pienieniem i z tego powodu konieczne jest użycie dużej zlewki.

3. Już podczas ogrzewania rozpoczyna się niekiedy wydzielanie krystalicznego osadu.

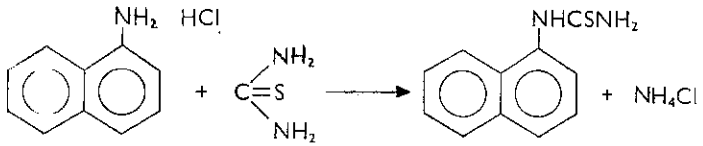
4. Można użyć całą otrzymaną ilość surowego, niesuszonego acetylometylomocznika.

5. Jeżeli pozostaje osad nierozpuszczalny, którego ilość podczas ogrzewania nie ulega zmniejszeniu (NaBr), roztwór należy rozcieńczyć wodą. Bromek sodowy, nierozpuszczalny w stęż. kwasie solnym, może znajdować się w surowym acetylometylomoczniku.

6. Produkt można przechowywać przez dłuższy okres czasu w chłodni, w gładkich, niealkalicznych, ciemnych naczyniach. Nie należy przechowywać go w temp. 20° dłużej niż kilka godzin, w temp. 30° może ulec nagłemu rozkładowi i wywołać poważny wybuch.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna, (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 986.

4.18.2. α-NAFTYLOTIOMOCZNIK



Odczynniki		Aparatura	
α-Naftyloamina	14,3 g	2 zlewki	100, 500 ml
Kwas solny 35%	15 g	Parownica	
Rodanek amonowy	9 g	Lejek sitowy	
Alkohol etylowy	200 ml	Kolba ssawkowa	
		2 kolby stożkowe	300 ml
		Chłodnica zwrotna	
		Lejek do sączenia na gorąco	

W zlewce poj. 500 ml przygotowuje się roztwór 15 g 35% kwasu solnego w 350 ml wody, dodaje 14,3 g (0,1 mola) sproszkowanej α-naftyloaminy i ogrzewa w temperaturze wrzenia do całkowitego rozpuszczenia aminy. Do wrzącego roztworu wlewa się powoli 9 g rodanku amonowego w 50 ml wody, powstaje zabarwienie intensywnie fioletowe. Zawartość zlewki wylewa się do parownicy, odparowuje do sucha na łaźni wodnej, a pozostałość ogrzewa następnie przez 3 godz. w temperaturze 100—105°.

Surowy, ciemno zabarwiony produkt ogrzewa się z 50 ml wody, oziębia, odsącza na lejku sitowym, suszy do stałej wagi i oczyszcza przez krystalizację z 200 ml etanolu z dodatkiem 1—2 g węgla aktywnego. Wydzielony krystaliczny, o fioletowym zabarwieniu osad odsącza się i suszy w temperaturze 100—105°.

Otrzymuje się 14—16 g (69—79% wyd. teor.) α-naftylotiomocznika o temp. topn. 190—194° i charakterystycznym zapachu (1).

Uwaga

1. Bezbarwny α-naftylotiomocznik można otrzymać, jeżeli wszystkie czynności z surowym, wilgotnym produktem wykonuje się w atmosferze gazu obojętnego. Z oczyszczonego przez jednokrotną krystalizację fioletowego produktu można otrzymać związek bezbarwny przez kilkakrotną dalszą krystalizację z etanolu.

Piśmiennictwo. Journal of Chemical Education 25, 617 (1948); Przemysł Chemiczny V1, 526 (1950).

4.18.3. sym-DWUFENYLOTIOMOCZNIK

Odczynniki		Aparatura	
Anilina	1,86 g	2 kolby stożkowe	25, 50 ml
Izorodanek fenylu	2,7 g	Chłodnica zwrotna (2—3-kulkowa)	
Etanol	20 ml	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie stożkowej poj. 50 ml rozpuszcza się 1,86 g (0,02 mola) świeżo destylowanej aniliny (1) w 10 ml etanolu, po czym dodaje roztwór 2,7 g świeżo destylowanego izorodanku fenylu (2) w 10 ml etanolu. Mieszaninę reagującą ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej przez 15 min., a następnie oziębia i wymraża. Wydzielony bezbarwny krystaliczny osad odsącza się na lejku sitowym i suszy.

Otrzymuje się ok. 4—4,2 g (88—92% wyd. teor.) *sym*-dwufenylotiomocznika w postaci bezbarwnych kryształów o temp. topn. 152—153°.

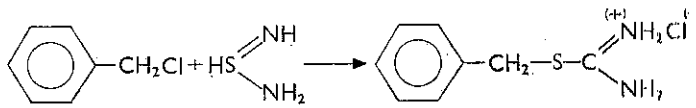
Uwagi

1. Anilinę należy destylować z dodatkiem niewielkiej ilości pyłu cynkowego, temp. wrz. 183°.

2. Temperatura wrzenia izorodanku fenylu wynosi 221° przy zwykłym ciśnieniu lub 95°/12 mm Hg.

Przepis opracowano w Katedrze Chemii Organicznej AM w Łodzi.

4.18.4. CHLOREK S-BENZYLOIZOTIOURONIOWY (ODCZ.)



Odczynniki		Aparatura	
Tiomocznik	6,3 g	Kolba kulista	100 ml
Alkohol etylowy	12 ml	Chłodnica zwrotna	
Chlorek benzylu	10,5 g	Lejek sitowy	
Kwas solny 0,7%	35 ml	Kolba ssawkowa	
		Lejek do sączenia na gorąco	

W kolbie kulistej poj. 100 ml rozpuszcza się na gorąco, mieszając, 6,3 g (0,08 mola) tiomocznika w 17 ml wody. Następnie wprowadza się 12 ml etanolu i 10,5 g chlorku benzylu (1), kolbę łączy z chłodnicą zwrotną i ogrzewa około 10 minut. Po całkowitym rozpuszczeniu chlorku benzylu ogrzewa się jeszcze 20 min., od czasu do czasu wstrząsając.

Następnie zawartość kolby chłodzi się w mieszaninie oziębiającej

(temp. 10°) i energicznie wstrząsa lub miesza — następuje szybka krystalizacja surowego produktu (2).

Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, a przesącz odparowuje do połowy objętości. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielony osad, uzyskując w ten sposób dodatkową ilość produktu reakcji.

Połączone osady suszy się na powietrzu, a następnie oczyszcza przez krystalizację z około 35 ml 0,7% kwasu solnego. Wydzielony krystaliczny osad odsącza się, a z przesączu po zagęszczeniu i oziębieniu uzyskuje dodatkową niewielką już ilość substancji.

Łącznie otrzymuje się 13,5—15 g (80—90% wyd. teor.) chlorku S-benzyloizotiouroniowego w postaci bezbarwnych blaszek o temp. topn. 174—175°.

Uwagi

1. Chlorek benzylu należy oczyścić przez destylację pod zmn. ciśn. i zbierać frakcję w temp. 63—65/12 mm Hg (t. wrz. 179°).

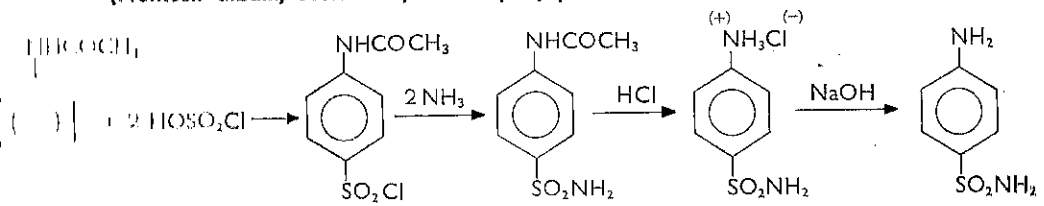
2. Mieszanie zapobiega tworzeniu się roztworu przesyconego, a tym samym zestaleniu mieszaniny na twardą masę.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 840.

4.19. SULFONAMIDY. SULFONIMIDY

4.19.1. AMID KWASU SULFANILOWEGO

(Prontosil album, Prontalbin, Antistreptin, p-Aminobenzenosulfonamid)



Odczynniki		Aparatura	
Kwas chlorosulfonowy	145 g	Kolba trójszyjna	500 ml
Anilid octowy	34 g	Mieszadło mechaniczne	
Amoniak 25%	65 g	2 zlewki grubościenne	250, 750 ml
Kwas solny 16%	125 g	Lejek sitowy	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 20%		Kolba ssawkowa	
Węgiel aktywny		Kolba kulista	250 ml
		Chłodnica zwrotna	
		Lejek do sączenia na gorąco	

A. W kolbie trójszyjnej poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr (1) i urządzenie do odprowadzania chlorowodoru (rys. 17), umieszcza się 145 g kwasu chlorosulfonowego (2). Po ochłodzeniu do temp. 0° do 2° mieszaninę lodu i soli wprowadza się małymi

porcjami, energicznie mieszając, w ciągu 15 min. 34 g (0,25 mola) suchego, dobrze sproszkowanego anilidu octowego, utrzymując temperaturę w granicach 10—15°. Po dodaniu całej ilości anilidu zawartość kolby, w dalszym ciągu mieszając, ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 60° w ciągu 2 godz. (3).

Otrzymaną po oziębieniu syropowatą ciecz wylewa się powoli, cienkim strumieniem, jednocześnie mieszając, na 300 g drobno potłuczonego lodu umieszczonego w zlewce poj. 750 ml. Wydzielony osad, po stopieniu lodu, odsącza się na lejku sitowym, przemywa 3—4-krotnie lodowatą wodą i dokładnie odciska (4).

W zlewce poj. 300 ml umieszcza się roztwór 65 g 25% amoniaku w 50 ml wody i po dokładnym oziębieniu w wodzie z lodem, dodaje małymi porcjami, mieszając, osad chlorku kwasu N-acetylosulfanilowego i pozostawia na 0,5 godz. Wydzielony bezbarwny, bezpostaciowy osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa dokładnie zimną wodą i dobrze odciska.

B. Otrzymany osad amidu kwasu N-acetylosulfanilowego przenosi się do kolby kulistej poj. 250 ml, dodaje 125 g 16% kwasu solnego i ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 0,5 godz. pod chłodnicą zwrotną. Następnie do ochłodzonego roztworu (5) dodaje się niewielką ilość węgla aktywnego, ponownie ogrzewa do wrzenia, sączy na gorąco i pozostawia do ochłodzenia.

Przesącz zobojętnia się 20% roztworem wodorotlenku sodowego (papierek uniwersalny) (6), oziębia do temp. 0° w mieszaninie lodu i soli, a następnie odsącza wydzielony bezbarwny krystaliczny osad na lejku sitowym, przemywa lodowatą wodą i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się ok. 23 g (53% wyd. teor.) surowego amidu kwasu sulfanilowego o temp. topn. 161—164°. Po krystalizacji z wody produkt topi się w temp. 163—164°.

Uwagi

1. Termometr należy umieścić tak, aby sięgał prawie dna kolby i nie przeszkadzał ruchom mieszadła.

2. Kwas chlorosulfonowy bardzo łatwo ulega hydrolizie, dlatego używa się aparatury dokładnie wysuszonej i zabezpieczonej od dostępu wilgoci.

3. Reakcję należy prowadzić pod wyciągiem, ponieważ w czasie ogrzewania wydzielają się duże ilości gazowego chlorowodoru.

4. Surowy chlorek kwasu N-acetylosulfanilowego jest nietrwały. Bezpośrednio (po dokładnym odciśnięciu na talerzu porowatym) może być użyty do wielu syntez. Przechowywać można tylko produkt oczyszczony przez krystalizację z mieszaniny benzen/aceton.

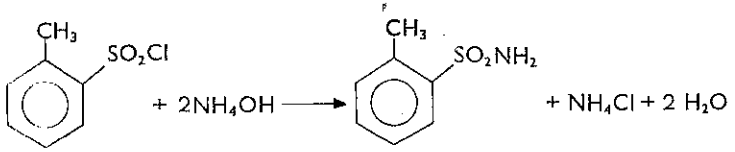
5. Jeżeli po ochłodzeniu roztworu do temperatury pokojowej wydzieli się osad, należy jeszcze ogrzewać przez kilka minut.

6. Należy unikać nadmiaru roztworu wodorotlenku sodowego, ponieważ w miejsce wolnego amidu w środowisku alkalicznym powstaje łatwo rozpuszczalna sól sodowa amidu kwasu sulfamilowego.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Text Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 870.

4.19.2. IMID KWASU o-SULFONOBENZOESOWEGO (Sacharyna)

1. Amid kwasu o-toluenosulfonowego



Odczynniki

Chlorek kwasu o-toluenosulfonowego (synteza patrz str. 291)	43 g
Amoniak 25%	45 g
Wodorotlenek sodowy	10,2 g
Kwas solny 35%	22 g

Aparatura

Zlewka grubościenna	150 ml
Wkraplacz	50 ml
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	
Kolba kulista, szerokoszyjna	250 ml

W grubościennej zlewce poj. 150 ml umieszcza się 45 g 25% amoniaku i wkrapla bardzo powoli, mieszając, 43 g surowego chlorku kwasu o-toluenosulfonowego (1). Po dodaniu całej ilości sulfochlorku zawartość zlewki pozostawia się na ok. 1 godz. (2). Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa zimną wodą i dokładnie odciska.

Otrzymuje się ok. 40 g surowego, wilgotnego amidu, który oczyszcza się przez frakcjonowane wytrącanie kwasem solnym z wodnego roztworu alkalicznego (3).

W tym celu w kolbie kulistej poj. 250 ml przygotowuje się roztwór 10,2 g wodorotlenku sodowego w 120 ml wody, ogrzewa do temp. 50° i dodaje, ciągle wstrząsając, 40 g surowego sulfonamidu (4). Po ochłodzeniu do temp. 20° roztwór sączy się przez lejek sitowy, a następnie do przesączu wkrapla powoli, ciągle mieszając, 2,8 g 35% kwasu solnego w 7 ml wody. W miarę dodawania kwasu wytrącają się oleisto-żywicowate zanieczyszczenia, które odsącza się po kilku godzinach na lejku szklonym.

Jasnożółty klarowny przesącz ogrzewa się do temp. 25°, a następnie, ciągle mieszając i utrzymując temperaturę w granicach 25—30°, wkrapla bardzo powoli 15 g 35% kwasu solnego (pH roztworu 7—6,5).

Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa zimną wodą i suszy na powietrzu. Otrzymuje się 17—20 g (44—52% wyd. teor.) amidu

kwasu o-toluenosulfonowego o temp. topn. 147—150° lub 153—155° zależnie od stopnia czystości (5).

Do przesączu po oddzieleniu orto-amidu, wkrapla się powoli 4,2 g 35% kwasu solnego. Wytrącony bezbarwny, krystaliczny osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa zimną wodą i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się ok. 9 g p-toluenosulfonamidu, zanieczyszczonego izomerem orto. Produkt ten, zależnie od składu topi się w różnych i dość szerokich granicach temperatur.

Uwagi

1. Zbyt szybkie wkraplanie o-toluenosulfochlorku powoduje wytworzenie się mazistej mieszaniny amidu i sulfochlorku. Mieszaninę reagującą należy wówczas pozostawić na kilka godzin z dużym nadmiarem amoniaku.

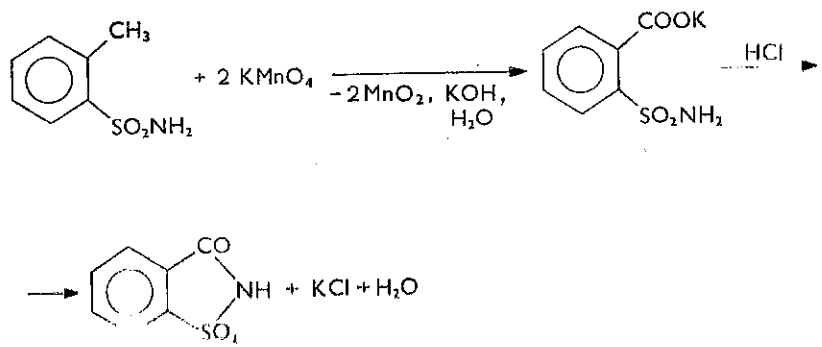
2. W tym czasie powinien wydzielić się obfity, krystaliczny osad.

3. Surowy produkt jest głównie zanieczyszczony izomerem para. Podana metoda oczyszczania polega na wykorzystaniu różnicy kwasowości o- i p-sulfonamidów. Z alkalicznego roztworu soli sodowych izomerów o- i p- ($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NHNa$) pod działaniem kwasu solnego wytrąca się w pierwszej kolejności izomer orto, a po dalszym zakwaszeniu — izomer para.

4. Podana ilość wodorotlenku sodowego powinna zasadniczo być wystarczająca do rozpuszczenia całej ilości amidu. Jeżeli jednak część osadu pozostaje nie rozpuszczona, dodaje się jeszcze ok. 10% użytej ilości roztworu NaOH, ale tylko w tym przypadku, gdy kilka pierwszych kropli wodorotlenku powoduje rozpuszczanie się osadu w widoczny sposób. W przeciwnym razie nie rozpuszczoną część osadu należy odsączyć.

5. Użycie do syntezy świeżo destylowanego chlorku kwasu o-toluenosulfonowego (temp. wrz. 126°/10 mm Hg) pozwala na uzyskanie dość czystego o-toluenosulfonamidu, nie wymagającego oczyszczania przez frakcjonowane wydzielanie kwasem solnym z roztworu jego soli sodowej.

2. Utlenianie amidu kwasu o-toluenosulfonowego



Odczynniki		Aparatura	
Wodorotlenek sodowy	4,5 g	Kolba kulista szerokoszyjna	250 ml
o-Toluenosulfonamid cz.	17 g	Mieszadło mechaniczne	
Wodorosiarczyn sodowy	1 g	Lejek sitowy	
Nadmanganian potasowy	27,7 g	Kolba ssawkowa	
Kwas solny stęż.	29,5 g	Kolba kulista szerokoszyjna	250 ml
Węglan sodowy bezw.	2 g		

Do kolby kulistej szerokoszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr, umieszczonej na łaźni wodnej, dodaje się 4,5 g wodorotlenku sodowego, 120 ml wody oraz 17 g (0,1 mola) o-toluenosulfonamidu. Zawartość kolby miesza się w temperaturze 40—45° do uzyskania klarownego roztworu (ok. 1 godz.) (1). Po ochłodzeniu roztworu do temp. 32–35° wprowadza się małymi porcjami (ok. 2 g) 27,7 g dobrze sproszkowanego nadmanganianu potasowego przez ok. 3—4 godz. Początkowo następuje bardzo szybkie odbarwienie roztworu, które pod koniec reakcji utleniania znacznie słabnie.

Po dodaniu całej ilości nadmanganianu zawartość kolby miesza się jeszcze 6 godz. w temp. 32—35°, następnie oziębia do temp. 20° i nadmiar nadmanganianu potasowego usuwa przez dodanie kilku kropel stężonego roztworu wodorosiarczynu sodowego (do odbarwienia roztworu). Brunatny osad dwutlenku manganu odsącza się na lejku sitowym i przemywa kilkoma porcjami gorącej wody — łącznie ok. 100 ml (2).

Bezbarwny i klarowny przesącz (3) przenosi się do szerokoszyjnej kolby kulistej poj. 500 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne. Po ogrzaniu do temp. 30° wkrapla się, mieszając, ok. 9,5 g stęż. kwasu solnego do uzyskania pH ok. 4 (papierek Kongo). Zawartość kolby miesza się jeszcze około pół godziny, a następnie ponownie sprawdza odczyn roztworu (papierek Kongo) — w przypadku braku dodatniej reakcji należy dodać jeszcze niewielką ilość kwasu solnego (4).

Następnie dodaje się małymi porcjami, mieszając, ok. 2 g bezw. węglanu sodowego do reakcji słabo alkalicznej wobec fenoloftaleiny (pH 10), po czym zawartość kolby miesza jeszcze ok. 1 godz. Pozostały bezbarwny, krystaliczny osad odsącza się na lejku sitowym i przemywa niewielką ilością wody. Przesącz chłodzi się w wodzie z lodem i dodaje ok. 20 g stęż. kwasu solnego do całkowitego wytrącenia osadu. Osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą (5) i suszy, po czym surowy produkt oczyszcza przez krystalizację z wody (30 ml/1 g).

Otrzymuje się 11—13 g (60—71% wyd. teor. w przeliczeniu na amid kwasu o-toluenosulfonowego) imidu kwasu o-sulfobenzoesowego w postaci lśniących, bezbarwnych kryształów o temp. topn. 221—223°.

Uwagi

1. Jeżeli w podanym czasie nie uzyska się całkowitego rozpuszczenia o-toluenosulfonamidu, należy dodać niewielką ilość wodorotlenku sodowego.

2. Celem dokładniejszego wymycia odsączony dwutlenek manganu rozciera się w moździerzu ze 100 ml gorącej wody, a następnie odsącza na lejku sitowym.

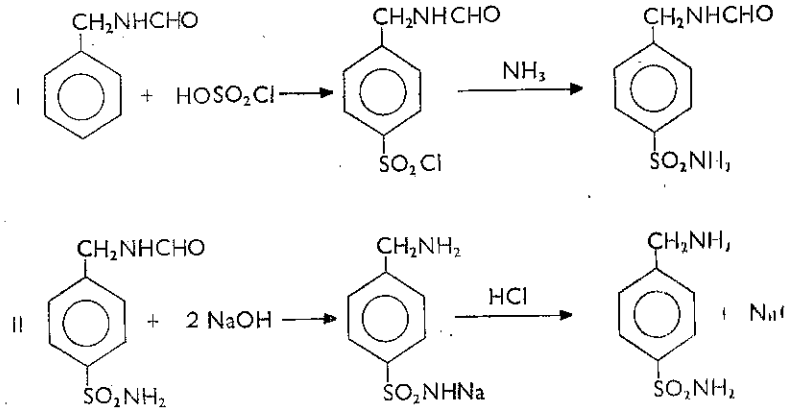
3. Przesącz zawiera sól potasową kwasu o-sulfonoamidobenzoesowego obok soli nie zmienionego o-toluenosulfonamidu. Związki te oddziela się od siebie przez frakcjonowane wytrącanie osadu kwasem solnym.

4. Kwas solny dodaje się kroplami i każdorazowo sprawdza odczyn roztworu papierkiem Kongo. Wkraplanie kwasu przerywa się, gdy zwilżony płynem papierek zabarwi się na niebiesko. W tym czasie wytrąca się zazwyczaj niewielka ilość bezbarwnego osadu, stanowiącego mieszaninę nieprzereagowanego o-toluenosulfonamidu i kwasu o-sulfonamidobenzoesowego.

5. Po odsączeniu osadu należy sprawdzić całkowite wytrącenie: do ok. 1 ml przesączu dodaje się kroplami stęż. kwasu solnego; w razie niecałkowitego strącenia roztwór mętnieje, a po ochłodzeniu wydziela się krystaliczny osad. W tym przypadku do całej ilości przesączu należy jeszcze dodać potrzebną ilość kwasu.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa, 1935, str. 91.

4.19.3. MARFANIL
(Homosulfaniloamid, p-Aminometylobenzenosulfonamid, Mesudin, Sulfamylon)



I. Otrzymywanie formylomarfanilu

Odczynniki		Aparatura	
Formylobenzyloamina (str. 212)	35 g	Kolba trójszyjna	250 ml
		Mieszadło mechaniczne	
Kwas chlorosulfonowy	105 ml	2 zlewki	600, 200 ml
Amoniak, roztw. 20%	80 ml	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Łaźnia olejowa	

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr, umieszcza się 105 ml czystego kwasu chlorosulfonowego (1) i, mieszając, dodaje się w ciągu 45 min. 35 g (0,165 mola) formylobenzyloaminy, regulując szybkość dodawania w ten sposób, aby przy jednoczesnym chłodzeniu kolby z zewnątrz lodem, temperatura mieszaniny reakcyjnej utrzymywała się w granicach 10—20°. Po zakończeniu dodawania formylobenzyloaminy zawartość kolby miesza się bez chłodzenia w ciągu 2,5 godz., po czym ogrzewa w łaźni olejowej w temp. 55—65°, w dalszym ciągu mieszając, przez następne 3 godz.

Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymaną mieszaninę wylewa się bardzo ostrożnie, mieszając bagietką, do zlewki poj. 600 ml zawierającej 400 g rozdrobnionego lodu (2). Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa małą ilością zimnej wody i dokładnie odciska.

Następnie osad dodaje się małymi porcjami do 80 ml 20% amoniaku umieszczonego w zlewce (poj. 200 ml) i oziębionego z zewnątrz mieszaniną lodu i soli; szybkość dodawania reguluje się w ten sposób, aby temperatura nie przekroczyła 10° (3). Początkowo roztwór jest klarowny, a następnie wydziela się krystaliczny osad, który odsącza się na lejku sitowym i suszy w eksykatorze próżniowym.

Otrzymuje się 20 g formylomarfanilu (40% wyd. teor.) o temp. topn. 149—151°.

II. Hydroliza formylomarfanilu

Odczynniki		Aparatura	
Formylomarfanil	20 g	Kolba kulista	250 ml
Wodorotlenek sodowy		Chłodnica zwrotna	
roztwór 10%	113,2 ml	Kolba stożkowa	300 ml
Kwas solny 10%	51,6 ml	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Biureta	

W kolbie kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 20 g formylomarfanilu oraz 113,2 ml 10% roztworu wodorotlenku sodowego (4) i ogrzewa 1 godz. na wrzącej łaźni wodnej. Otrzymany roztwór przenosi się do kolby stożkowej poj. 300 ml i chłodzi do temperatury pokojowej (5).

Następnie nadmiar wodorotlenku sodowego zobojętnia się przez dodanie 51,6 ml dokładnie odmierzonego (biureta) 10% kwasu solnego (6). Wytrącony, krystaliczny osad pozostawia się na 24 godz. w chłodni (7), po czym odsącza na lejku sitowym, przemywa małą ilością zimnej wody i dobrze odciska.

Po dokładnym wysuszeniu w eksykatorze próżniowym otrzymuje się 12 g (70% wyd. teor.) produktu o temp. topn. 153—154° (8).

Uwagi

1. Techniczny kwas chlorosulfonowy należy przedestylować z zabezpieczeniem od wilgoci, zbierając frakcję wrzącą w temp. 149—151°. Wszystkie czynności należy wykonywać pod wyciągiem, w dokładnie wysuszonych naczyniach. Do destylacji wskazane jest użycie zestawu aparatury na szlif (por. ryc. 41).

2. Mieszaninę należy wylewać na lód ostrożnie, bardzo małym strumieniem, mieszając bagietką. Wydzielony produkt, początkowo oleisty, krystalizuje przy pocieraniu ścianek zlewki bagietką w ciągu ½ — 1 godz. Sączyć należy dopiero po upływie tego czasu.

3. Przebieg reakcji jest silnie egzotermiczny, a przekroczenie podanej temperatury wpływa niekorzystnie na wydajność.

4. Roztwór wodorotlenku powinien być przygotowany i odmierzony bardzo starannie, z uwagi na konieczność zobojętniania nadmiaru wodorotlenku w dalszym toku syntezy 10% kwasem solnym.

5. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej z roztworu niekiedy wydziela się osad krystaliczny. Osadu nie odsącza się, lecz postępuje dalej wg przepisu.

6. W toku wyodrębniania wolnego marfanilu należy unikać nadmiaru zarówno wodorotlenku (tworzenie się rozpuszczalnej soli sodowej), jak i kwasu (tworzenie się łatwo rozpuszczalnego chlorowodorku). Reakcję zobojętniania należy kontrolować papierkiem uniwersalnym, doprowadzając do pH ok. 7,5.

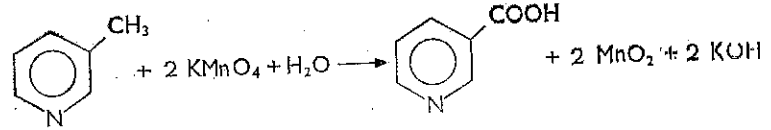
7. Jeśli po dodaniu kwasu solnego osad nie wytrąca się, roztwór należy zagęścić odparowując na łaźni wodnej.

8. Otrzymany produkt jest przeważnie bezbarwny. W przeciwnym przypadku należy oczyścić przez krystalizację z 90% etanolu (30 ml/12 g).

Piśmiennictwo. *Bitny-Szlachto S.*: Acta Pol. Pharm. 10, 33 (1953).

4.20. UKŁADY HETEROCYKLICZNE

4.20.1. KWAS NIKOTYNOWY (I)



Odczynniki		Aparatura	
β-Pikolina	9,3 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Nadmanganian potasowy	42 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas solny stęż.		z uszczelnieniem rtęciowym	
		Chłodnica zwrotna	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Parownica porcelanowa	

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się 9,3 g β-pikoliny (1) w 95—100 ml wody i ogrzewa na łaźni wodnej do temp. 70°. Następnie w ciągu 3—4 godz. dodaje się 42 g nadmanganianu potasowego w 10 porcjach po około 4,2 g, utrzymując początkowo temperaturę 70° (podczas dodawania pierwszej połowy ilości $KMnO_4$), a następnie 85—90°. Każdą następną porcję nadmanganianu dodaje się po całkowitym odbarwieniu roztworu.

Po odbarwieniu ostatniej porcji $KMnO_4$ ogrzewa się do temp. 95°, odsącza na gorąco osad dwutlenku manganu na lejku sitowym i przemywa cztery razy po 40—50 ml gorącej wody.

Połączone przesącze odparowuje się do obj. ok. 120 ml, dodaje 11—12 ml stęż. kwasu solnego do pH 3,4 (punkt izoelektryczny) (2) i pozostawia na kilka godzin w chłodni. Wydzielony objętościowy osad odsącza się, przemywa 3 razy po 5 ml wody i suszy w temp. 90—100°.

Przesącz zagęszcza się ponownie do obj. 60 ml i powoli (3) oziębia do temp. 5°. Wydzielony osad odsącza się, przemywa małą ilością wody, suszy w temp. 90—100° i łączy z otrzymanym uprzednio. Surowy produkt (8—8,6 g) oczyszcza się przez krystalizację z wody i suszy w temp. 100°.

Otrzymuje się 5,5—6,2 g (45—50% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego (igły) kwasu nikotynowego o temp. topn. 234—235° (4).

Uwagi

1. β-Pikolinę należy przed syntezą przedestylować, temp. wrz. 143,5°.

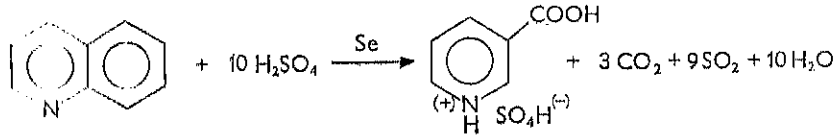
2. Odczyn należy badać za pomocą papierków wskaźnikowych BDH, wskazujących pH z dokładnością do 0,1.

3. Powolne oziębianie zapobiega krystalizacji chlorku potasowego i pozwala otrzymać mniej zanieczyszczony produkt reakcji.

4. Dodatkową, niewielką ilość kwasu nikotynowego można otrzymać przez zagęszczenie ługu pokrystalicznego.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.). Warszawa 1964, WNT, str. 863.

4.20.2. KWAS NIKOTYNOWY (II)



Odczynniki		Aparatura	
Chinolina	25,8 g	Kolba trójszyjna	500 ml
Kwas siarkowy 95%	227 g	Mieszadło mechaniczne	
Selen metal.	10 g	z uszczelnieniem rtęciowym	
Wodorotlenek sodowy	25 g	Termometr do 360°	
Octan miedziowy	25 g	Chłodnica Liebiga dł. 1 m	
Siarkowodór gazowy		Przedłużacz z bocznym tubusem	
Węgiel aktywny	5 g	Cylinder miarowy	100 ml
		Zlewka	1000 ml
		Kolba stożkowa	1000 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	
		Lejek Babo	

Kolbę trójszyjną poj. 500 ml zaopatruje się w termometr, mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicę Liebiga połączoną szeroką rurką kolankową (1) z boczną szyją kolby. Wylot chłodnicy łączy się szczelnie z cylindrem miarowym poj. 100 ml za pomocą przedłużacza, którego boczny tubus zakończony jest dość długim odcinkiem węża gumowego (lub rurki szklanej), odprowadzającego gazy do wyciągu (2).

W kolbie umieszcza się 227 g 95% kwasu siarkowego i, jednocześnie mieszając, dodaje 25,8 g (0,2 mola) chinoliny, 10 g roztartego na proszek selenu, po czym ogrzewa w lejku Babo początkowo do temp. 200—250°. W temp. ok. 250° reakcja przebiega energicznie, należy wtedy zmniejszyć ogrzewanie, gdyż ciecz silnie się pieni i może grozić przerzuceniem. Po ustaniu burzliwego przebiegu reakcji ogrzewanie prowadzi się dalej, aż do uzyskania temp. 300—310° i zebrania ok. 50 ml destylatu w cylindrze miarowym (3). Po zakończeniu reakcji i ochłodzeniu, zawartość kolby wytrawia się na ciepło 5-krotną ilością wody (4).

Uzyskany ciemny roztwór odsącza się od osadu (węgiel, selen), przesącz zobojętnia zimnym 25% roztworem wodorotlenku sodowego, dodaje niewielką ilość węgla aktywnego, ogrzewa do wrzenia i sączy na gorąco. Przesącz zakwasza się kwasem octowym lodowatym, dodaje roztwór 20—25 g octanu miedziowego w 200 ml gorącej wody i pozostawia do skoagulowania wytrąconego jasnoniebieskiego osadu (5). Następnie osad przemywa się przez dekantację wodą, odsącza i przemywa ponownie na lejku sitowym.

Z kolei wilgotny osad zawiesza się w 400 ml gorącej wody i otrzymaną zawiesinę nasyca na gorąco gazowym siarkowodorem. Po ogrzaniu do wrzenia odsącza się na gorąco czarny osad, a przesącz odbarwia węglem, zagęszcza do obj. 200 ml i pozostawia do krystalizacji. Wydzielony krystaliczny, bezbarwny osad odsącza się, przesącz powtórnie odbarwia niewielką ilością węgla aktywnego, sączy na gorąco i zagęszcza do obj. 50 ml. Po ochłodzeniu krystalizuje druga frakcja osadu.

Łącznie otrzymuje się 15 g (61% wyd. teor.) kwasu nikotynowego o temp. topn. 236—237°.

Uwagi

1. Wszystkie części aparatury należy łączyć bardzo szczelnie za pomocą dobrych korków gumowych, a cały zestaw umieścić pod wyciągiem.

2. W toku przeprowadzania syntezy wydziela się, jak wynika z równania reakcji, ok. 50 l produktów gazowych (SO_2, CO_2). Odprowadzenie tak znacznych objętości gazów stanowi dość trudny problem. Najlepiej spełnia to zadanie dobrze działający wyciąg.

Mieszaninę SO_2 i CO_2 można pochłaniać za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego (rurka odprowadzająca gazy powinna być umieszczona nad powierzchnią płynu). Sposób ten jest mało praktyczny, ponieważ pomimo użycia dużej ilości (ok. 2 l) 10% roztworu NaOH, który należy umieścić w kolbie stożkowej z dobrego szkła (egzotermiczny przebieg reakcji zobojętniania), pochłanianie nigdy nie jest całkowite, toteż i w tym przypadku konieczne jest stosowanie dobrze działającego wyciągu.

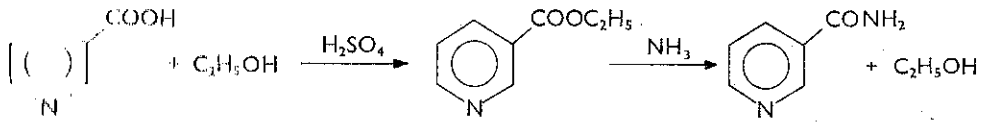
3. W temp. 200—250° przebiega reakcja utleniania chinoliny, co poznaje się po obfitym wydzielaniu gazów i zbieraniu się destylatu w cylindrze miarowym. Destylat stanowi woda wprowadzona z 95% kwasem siarkowym oraz wytwarzająca się w wyniku reakcji.

4. Nierozpuszczalny w wodzie osad składa się głównie z użytego do reakcji stopionego selenu (8,5 g), który można ponownie użyć do syntezy.

5. Osad składa się głównie z soli miedziowej kwasu nikotynowego.

Piśmiennictwo. *Woodward C. F., Badgett C. O., Kaufmann J. G.*: Ind. Eng. Chem. 36, 514 (1944).

4.20.3. AMID KWASU NIKOTYNOWEGO
(Witamina PP)



I. Ester etylowy kwasu nikotynowego

Odczynniki		Aparatura	
Kwas nikotynowy	12,3 g	Kolba kulista	250 ml
Etanol bezw.	120 ml	Chłodnica zwrotna	
Kwas siarkowy stęż. (c. wł. 1,84)	10 g	Chłodnica Liebiga	
Węglan sodowy krystal.	28 g	Rozdzielacz	250 ml
Chlorek sodowy	30 g	Kolba destylacyjna	250 ml
Eter etylowy	150 ml	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba Claisena 30 ml — ryc. 64)	
Siarczan sodowy bezw.			

W kolbie kulistej poj. 250 ml umieszcza się 12,3 g (0,1 mola) kwasu nikotynowego i 92 g (120 ml) bezw. etanolu. Następnie dodaje się 10 g (6 ml) stęż. kwasu siarkowego (I) i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej, utrzymując łagodne wrzenie w ciągu ok. 10 godz. Po upływie tego czasu chłodnicę zwrotną zmienia się na Liebiga i oddestylowuje ok. 105 ml alkoholu.

Pozostałość ochładza się do temp. 0°, dodaje 50 g tłuczonego lodu i powoli, jednocześnie mieszając, oziębiony roztwór 28 g krystal. węglanu sodowego w 30 ml wody do reakcji obojętnej (papierek uniwersalny). Następnie dodaje się 30 g chlorku sodowego i ekstrahuje płyn wodny 3-krotnie 50 ml porcjami eteru. Po dokładnym oddzieleniu od wody połączone wyciągi eterowe suszy się bezw. siarczanem sodowym, usuwa eter (zestaw ryc. 39) a pozostałość destyluje z małej kolby Claisena pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 104,5—105°/14—15 mm Hg.

Otrzymuje się 9 g (60% wyd. teor.) nikotynianu etylu w postaci bezbarwnej cieczy.

Uwaga

1. Po dodaniu kwasu siarkowego ciecz rozgrzewa się, rozpuszcza się pierwotny osad, a następnie wypada bezbarwny siarczan kwasu nikotynowego.

II. Amid kwasu nikotynowego

Odczynniki		Aparatura	
Ester etylowy kwasu nikotynowego	3 g	Kolba stożkowa	50 ml
Amoniak 30% (c. wł. 0,9)	25 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 64, kolba Claisena 50 ml)	
Etanol bezw.	5 ml	Lejek sitowy	
Eter etylowy bezw.	5 ml	Kolba ssawkowa (mała lub probówka)	

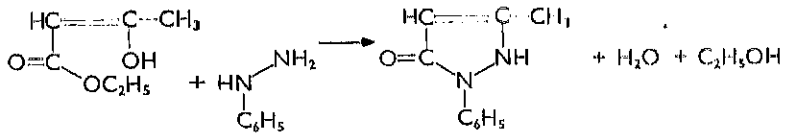
W kolbie stożkowej poj. 50 ml umieszcza się 3 g (0,02 mola) estru etylowego kwasu nikotynowego (I część) i 25 ml 30% amoniaku. Po zamknięciu kolby korkiem wytrząsa się utworzoną oleistą zawiesinę przez 1—2 godz. Następnie usuwa się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem mieszaninę amoniaku, wody i alkoholu.

Pozostałość rozpuszcza się w 5 ml bezw. etanolu i dodaje 5 ml bezw. eteru. Bezpośrednio lub po pewnym czasie wytrąca się bezbarwny osad, który odsącza się, przemywa niewielką ilością mieszaniny bezw. etanolu z bezw. eterem (1 : 1) i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się 1,5 g (62% wyd. teor.) amidu kwasu nikotynowego o temp. topn. 120—123°.

Piśmiennictwo. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Bd XXII, Berlin 1935, str. 401.

4.20.4. 1-FENYLO-3-METYLOPIRAZOLON-5



Odczynniki		Aparatura	
Fenylohydrazyna	10,8 g	Kolba trójszyjna	100 ml
Acetylooctan etylu	13 g	Mieszadło mechaniczne	
Etanol	100 ml	Chłodnica zwrotna	
Węgiel aktywny		Wkraplacz	
		Parownica	
		Kolba kulista	250 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie trójszyjnej poj. 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i mieszadło, umieszcza się 10,8 (0,1 mola) świeżo destylowanej fenylohydrazyny (1) i, mieszając, wkrapla powoli 13 g również świeżo destylowanego acetylooctanu etylu (2), do którego dodano 10% (1,3 g) etanolu. Wkraplanie należy prowadzić z taką szybkością, aby obserwowany wzrost temperatury nie przekroczył kilku stopni. Po zakończeniu wkraplania miesza się jeszcze przez 0,5 godz., po czym ogrzewa na łaźni wodnej, w dalszym ciągu mieszając, w temp. 80° przez 2 godz. Następnie zawartość kolby wylewa się na parownicę i pozostawia na kilka godzin do krystalizacji.

Utworzoną żółtą krystaliczną masę rozdrabnia się, odsącza na lejku sitowym, przemywa 10—15 ml etanolu do usunięcia żółtego zabarwienia i suszy na powietrzu. Surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z 50% etanolu (8—10 ml/1 g) z dodatkiem węgla aktywnego.

Otrzymuje się ok. 11 g (63% wyd. teor.) 1-fenylo-3-metylopirazolonu w postaci bezbarwnych igieł o temp. topn. 126—127°.

Uwagi

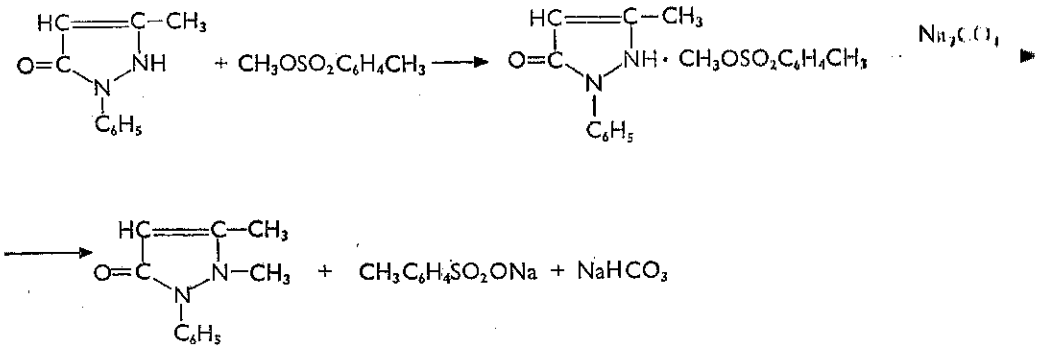
1. Temp. wrzenia fenylohydrazyny wynosi 123—125°/15 mm Hg lub 127—129°/18 mm Hg.

2. Temp. wrzenia acetylooctanu etylu wynosi 93—96°/40 mm Hg lub 77—80°/18 mm Hg.

Do syntezy należy użyć stechiometrycznych ilości substratów, bowiem zarówno nadmiar acetylooctanu jak i fenylohydrazyny wpływa niekorzystnie na czystość otrzymywanego 1-fenylo-3-metylopirazolonu.

Piśmiennictwo. *Berkenheim A. T.*: Chimija i technologija sinteticzeskich lekarstwiennych sredstw, Moskwa 1935, str. 332.

4.20.5. 1-FENYLO-2,3-DWUMETYLOPIRAZOLON-5
(Antypiryna)



Odczynniki		Aparatura	
Fenylometylopirazolon	17,4 g	Kolba kulista	100 ml
Ester metylowy kwasu p-toluenosulfonowego	18,6 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Węglan sodowy kryst.	14 g	Chłodnica zwrotna (krótka)	
Benzen	250 ml	Łaźnia olejowa lub metalowa	
Wodorotlenek sodowy	20 g	Zlewka	100 ml
Ksylen	30 ml	Rozdzielacz	150 ml
Węgiel aktywny		Kolba destylacyjna	250 ml
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

Kolbę kulistą poj. 100 ml, zaopatrzoną w nasadkę dwuramienną z mieszadłem mechanicznym (uszczelnienie rtęciowe) i małą chłodnicą zwrotną, umieszcza się w łaźni olejowej lub ze stopem Wooda. Do kolby wprowadza się 17,4 g (0,1 mola) fenylometylopirazolonu i 18,6 g estru metylowego kwasu p-toluenosulfonowego. Zawartość kolby (prawie sucha) miesza się i ostrożnie ogrzewa.

Po stopieniu mieszaniny reagującej ogrzewa się przez 40—45 godz. (1), cały czas mieszając, w temp. 135—140° (termometr zanurzony w łaźni). Po upływie podanego czasu obniża się temperaturę do 95°—100°, dodaje 20 ml wody, miesza do uzyskania jednorodnej masy, którą następnie przenosi się do zlewki i pozostawia do krystalizacji (2).

Wydzielony krystaliczny osad odsącza się dokładnie od oleistych zanieczyszczeń na lejku sitowym, odciska i przemywa małą ilością zimnej wody. Odsączony osad rozrabia się z 20 ml wody i dodaje ostrożnie, małymi porcjami (silne pienienie!), roztwór 14 g kryst. węglanu sodowego w 20 ml wody.

Po ustaniu pienienia dodaje się jeszcze 10 g wodorotlenku sodowego do reakcji alkalicznej i ekstrahuje 3-krotnie 70—80 ml porcjami benzenu. Połączone wyciągi benzenowe po dokładnym oddzieleniu od warstwy wodnej suszy się stałym NaOH, a następnie oddestylowuje benzen z łaź-

ni elektrycznej. Pozostałość rozpuszcza się w 50 ml wody, odbarwia na gorąco węglem aktywnym i sącz y.

Jasno zabarwiony przesącz alkalizuje się 10 g stałego NaOH. Wydzielony surowy produkt (3) odsącza się, suszy (ok. 7,5 g) i oczyszcza przez krystalizację z ok. 25 ml ksylenu.

Po wysuszeniu otrzymuje się 6 g (32% wyd. teor.) jasnożółtej antypiryny o temp. topn. 113—114° (4).

Uwagi

1. Każdorazowa przerwa w ogrzewaniu powoduje zestalenie zawartości kolby na krystaliczną lub bezpostaciową masę; po ponownym ogrzaniu można uruchomić mieszadło dopiero po całkowitym jej stopieniu. Przekroczenie górnej granicy podanych temperatur może spowodować ciemnienie, a nawet częściowe zwęglenie produktu reakcji.

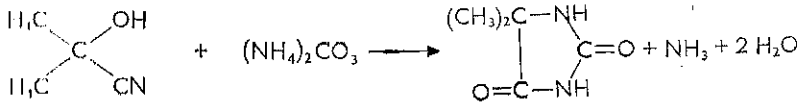
2. Utworzony p-toluenometylosulfonian fenylometylopirazolonu krystalizuje trudno i powoli, niekiedy dopiero po kilku dniach. Po wydzieleniu znacznej ilości krystalicznego produktu należy jeszcze zastosować chłodzenie w mieszaninie oziębiającej.

3. Wydzielony początkowo olej zestala się powoli, zazwyczaj w ciągu kilku godzin.

4. Bezbarwny związek otrzymuje się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 211—212°/10 mm Hg.

Piśmiennictwo. *Berkenheim A. T.*: Chimija i technołogija sinteticzeskich lekarstwiennych sredstw, Moskwa 1935, str. 334.

4.20.6. 5,5-DWUMETYLOHYDANTOINA



Odczynniki		Aparatura	
Cyjanohydryna acetonu	85 g	Zlewka	600 ml
Węglan amonowy	150 g	Parownica	
Eter etylowy	30 ml	Lejek sitowy	
Węgiel aktywny		Kolba ssawkowa	

W zlewce poj. 600 ml miesza się 85 g (1 mol) cyjanohydryny acetonu (1), 150 g świeżo sproszkowanego węglanu amonowego i ogrzewa ostrożnie, mieszając termometrem, na łaźni wodnej umieszczonej pod wyciągiem przez 3 godz. w temp. 70—80°. Po tym czasie, w celu dokończenia reakcji, temperaturę podnosi się do 90°.

Po ustaniu wydzielania pęcherzyków gazu (ok. 30 min.) chłodzi się i utworzoną jasnożółtą, krystaliczną masę rozpuszcza w 100 ml wrzącej

wody. Do otrzymanego roztworu dodaje się niewielką ilość węgla aktywnego, ogrzewa kilka minut w temperaturze wrzenia i sączy na gorąco. Bezbarwny przesącz odparowuje się na parowniczy z łaźni wodnej do pojawienia się pierwszych kryształów, po czym oziębia w mieszaninie lodu i soli. Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa dwukrotnie 5—7 ml porcjami eteru i suszy.

Otrzymuje się stosunkowo czysty produkt o temp. topn. 173—175° (ok. 60 g).

Przesącz odparowuje się na łaźni wodnej do obj. 20—25 ml, chłodzi, odsącza wydzielony krystaliczny osad i przemywa eterem jak poprzednio. W ten sposób otrzymuje się drugą, mniej czystą frakcję, o temp. topn. 167—171° (łączna wydajność surowego produktu wynosi 67—72 g).

Otrzymany związek oczyszcza się przez krystalizację z możliwie najmniejszej ilości wody (ok. 65 ml), odbarwiając w razie potrzeby węglem aktywnym (3). Po oziębieniu w lodzie wydzielony krystaliczny bezbarwny osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością lodowatej wody i suszy w eksykatorze.

Otrzymuje się 55—60 g (43—47% wyd. teor.) 5,5-dwumetylohydantoiny o temp. topn. 175—176°.

Uwagi

1. Cyjanohydrynę acetonu otrzymuje się wg przepisu podanego na str. 178.

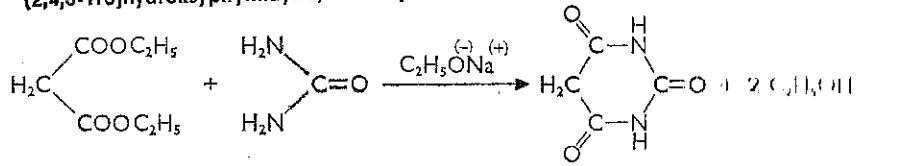
2. Przebieg reakcji rozpoczyna się zazwyczaj w temp. ok. 50°.

3. 5,5-Dwumetylohydantoina jest łatwo rozpuszczalna w wodzie, dlatego użycie przy krystalizacji nawet niewielkiego nadmiaru wody ponad minimalnie potrzebną, powoduje duże straty.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Vol. 20, New York 1940, str. 42; *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.), Warszawa 1964, WNT, str. 858.

4.20.7. KWAS BARBITUROWY

(2,4,6-Trójhydroksypirymidyna, Malonylomocznik)



Odczynniki		Aparatura	
Etanol bezw.	190 ml	Kolba kulista	500 ml
Sód metaliczny	5,8 g	Chłodnica zwrotna	
Mocznik	15 g	Rurka z bezw. $CaCl_2$	
Malonian dwuetylowy	20 g	2 kolby stożkowe	200 ml, 250 ml
Kwas solny stęż.	13 g	Łaźnia olejowa	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapniowym, umieszcza się 125 ml bezw. alkoholu (por. str. 56), a następnie dodaje 5,8 g oczyszczonego sodu metalicznego (1) w postaci cienkich płatków. Sód rozpuszcza się szybko, a równocześnie wydzielają się obficie pęcherzyki gazu. Jeżeli reakcja przebiega zbyt gwałtownie, należy ochłodzić przez zanurzenie kolby w wodzie z lodem.

Po całkowitym rozpuszczeniu sodu dodaje się 20 g (0,12 mola) świeżo destylowanego malonianu etylowego (2), a następnie ogrzany do temp. 70° roztwór 15 g mocznika (3) w 65 ml bezw. etanolu. Zawartość kolby miesza się i ogrzewa w łaźni olejowej (lub stopie Wooda) o temp. ok. 110° przez 7 godz., utrzymując mieszaninę reagującą w stanie łagodnego wrzenia (4). Po upływie tego czasu zawartość kolby oziębia się, odsącza wydzielony osad na lejku sitowym, przemywa kilkakrotnie bezw. etanolem, odciska i suszy w eksykatorze próżniowym.

Wysuszony osad (ok. 25 g) przenosi się do kolby stożkowej poj. 250 ml i zawiesza w 130 ml wody o temp. ok. 50°, po czym dodaje stęż. kwasu solnego (ok. 13 ml) do reakcji kwaśnej (5). Otrzymany roztwór ogrzewa się przez kilka minut na łaźni wodnej do temp. 50°, sączy, a przesącz pozostawia przez 12 godz. w chłodni. Wydzielony bezbarwny osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa lodowatą wodą (ok. 10 ml), dobrze odciska i suszy w temp. 80°.

Otrzymuje się 10,5 g (66% wyd. teor.) kwasu barbiturowego w postaci bezbarwnego, krystalicznego (romby) produktu o temp. topn. 255° (rozkł.).

Uwagi

1. Niewielki kawałek sodu, po wyjęciu z nafty lub benzenu, należy osuszyć bibułą, a następnie okroić ostrym nożem zewnętrzne warstwy tak, aby ze wszystkich stron pozostała czysta, metaliczna powierzchnia. Następnie odcina się i odważa potrzebną ilość sodu, po czym umieszcza w bezw. benzenie lub toluenie. Sód kroi się bezpośrednio przed użyciem do reakcji.

2. Temp. wrzenia malonianu dwuetylowego wynosi 199,5° lub 89°/13 mm Hg.

3. Mocznik należy przekrystalizować z etanolu, a następnie wysuszyć do stałej wagi w temp. 90—100°.

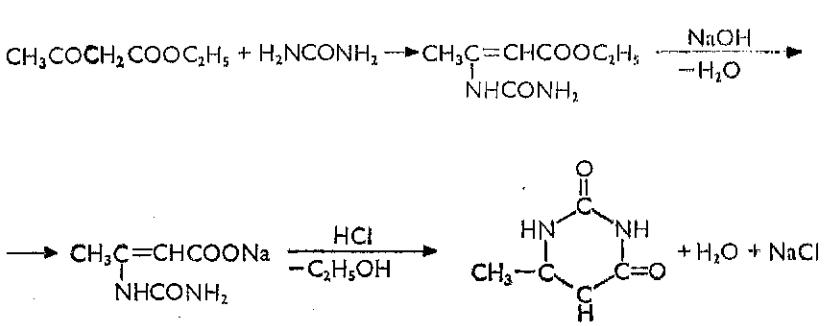
4. Po kilku minutach rozpoczyna się wydzielanie bezbarwnego osadu.

5. W tych warunkach uzyskuje się zazwyczaj całkowite rozpuszczenie osadu.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.:* Preparatyka organiczna (tłum. pol.). Warszawa 1964, WNT, str. 1020.

4.20.6. 6-METYLOURACYL

(2,4-Dwuhydroksy-6-metylopirymidyna)



Odczynniki			Aparatura	
Mocznik	8	g	Parownica porcelanowa	50 ml
Acetylooctan etylu	16	g	Szkiełko zegarkowe	
Etanol bezw.	2,5	ml	Eksykator próżniowy	
Kwas solny stęż.	ok. 22	ml	Kolba stożkowa	250 ml
Wodorotlenek sodowy	8	g	Lejek sitowy	
Etanol 96°	ok. 10	ml	Kolba ssawkowa	
Eter etylowy	ok. 10	ml		
Kwas octowy lodowaty				

W parownicy porcelanowej (lub szklanej) poj. 50 ml umieszcza się 8 g wysuszonego, dobrze sproszkowanego mocznika (1) i dodaje przygotowaną mieszaninę 16 g (0,12 mola) świeżo destylowanego acetylooctanu etylu (2), 2,5 ml bezw. etanolu z dodatkiem 1 kropli stęż. kwasu solnego. Parownicę nakrywa się szkiełkiem zegarkowym i pozostawia w eksykatorze próżniowym nad stęż. kwasem siarkowym lub pięciotlenkiem fosforu przez 5—7 dni, aż do otrzymania stałej, suchej pozostałości (3).

Otrzymany suchy produkt (ok. 20 g) rozdrabnia się i przenosi do kolby stożkowej poj. 250 ml, zawierającej roztwór 8 g wodorotlenku sodowego w 120 ml wody o temp. 95°. Po rozpuszczeniu dodanego osadu roztwór chłodzi się do temp. 95° i, mieszając, dodaje bardzo powoli, stęż. kwasu solnego do reakcji kwaśnej (papierek lakmusowy) (4). Wytrąca się bezbarwny, drobnokrystaliczny osad.

Zawartość kolby chłodzi się w mieszaninie lodu i soli, po czym odsącza wydzielony osad na lejku sitowym i przemywa kolejno zimną wodą, alkoholem i eterem. Otrzymuje się 10—11 g (64,5—71% wyd. teor.) surowego 6-metylouracylu o dość wysokim stopniu czystości.

Po krystalizacji z lodowatego kwasu octowego otrzymuje się czysty związek o temp. topn. 300° (rozkł.).

Uwagi

1. Mocznik należy przekrystalizować z etanolu, a następnie wysuszyć do stałej wagi w temp. 90—100°.

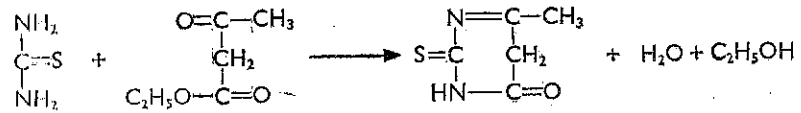
2. Temp. wrzenia 93—96°/40 mm Hg lub 77—80°/18 mm Hg. Synteza acetylooctanu etylu — patrz str. 297.

3. Zawartość parownicy należy mieszać dość często, aby zapewnić równomierny przebieg reakcji (odparowywanie wody). W przypadku użycia do reakcji większych ilości substratów, należy co kilka dni zmieniać środek suszący na świeży.

4. Jeżeli wymienione w przepisie czynności nie były dokładnie wykonane, surowy ester zawiera pewną ilość nieprzereagowanego acetylooctanu etylu. W tym przypadku, podczas dodawania stęż. kwasu solnego wydziela się obficie dwutlenek węgla.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. II, New York 1947, str. 422.

4.20.9. 4-METYLO-2-TIOURACYL



Odczynniki		Aparatura	
Sód metal.	2,3 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Etanol bezw.	40 ml	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Acetylooctan etylu	6,5 ml	Chłodnica zwrotna	
Tiomocznik	3,8 g	3 kolby stożkowe	2 × 250, 500 ml
Kwas solny		Wkraplacz	
Węgiel aktywny		Rurka z bezw. $CaCl_2$	
		Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym oraz chłodnicę zwrotną z rurką z bezw. $CaCl_2$ i wkraplacz, umieszcza się 40 ml bezw. etanolu oraz 2,3 g metalicznego sodu (1). Do otrzymanego roztworu (2) dodaje się stopniowo, jednocześnie mieszając, 6,5 ml acetylooctanu etylu i 3,8 g (0,05 mola) suchego tiomocznika (3). Mieszaninę ogrzewa się 2—3 godz. na łaźni wodnej ciągle mieszając (4) — w tym czasie wydziela się bezbarwny osad.

Po zakończeniu ogrzewania oddestylowuje się alkohol do sucha (5), a pozostałość rozpuszcza na gorąco w 20 ml wody i odbarwia węglem aktywnym.

Żółty przesącz ochładza się do temperatury pokojowej i zakwasza ostrożnie rozcieńczonym kwasem solnym (6) (papierek Kongo), po czym ogrzewa na łaźni wodnej i pozostawia na 12 godz. (7).

Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa niewielką ilością gorącej wody i oczyszcza przez krystalizację z wody (ok. 100 ml/1 g).

Po wysuszeniu w temp. 80° otrzymuje się ok. 5 g (70% wyd. teor.) bezbarwnego, drobnokrystalicznego 4-metylo-2-tiouracylu. Związek ten nie wykazuje charakterystycznej temperatury topnienia, ogrzewany do temp. 300° ulega częściowemu rozkładowi.

Uwagi

1. Metaliczny sód przechowywany w nafcie lub benzenie osusza się bibułą, a następnie, po odrzuceniu utlenionych części zewnętrznych, kroi na drobne, cienkie płatki.

2. Tworzenie etylanu sodowego przebiega egzotermicznie (należy ewentualnie chłodzić), z obfitym wydzielaniem pęcherzyków wodoru. Alkoholan może wydzielić się w postaci bezbarwnego osadu.

3. Tiomocznik suszy się w eksykatorze próżniowym nad stęż. kwasem siarkowym.

4. Początkowo roztwór staje się klarowny.

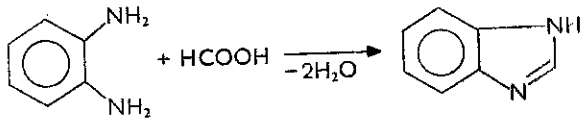
5. Alkohol oddestylowuje się z łaźni wodnej bezpośrednio z kolby, w której przeprowadzono reakcję.

6. Stosuje się roztwór 1 cz. stęż. kwasu solnego w 2 cz. wody. Zmiana zabarwienia papierka Kongo następuje w granicach pH 4—2.

7. Ogrzewanie na łaźni wodnej zakwaszonego przesączu i pozostawienie przez 12 godz. pozwala na uzyskanie wydzielonego produktu w postaci dużych kryształów o większym stopniu czystości.

Piśmiennictwo. Biul. eksper. biol. i medic. SSSR, tom 2, Moskwa 1946.

4.20.10. BENZIMIDAZOL



Odczynniki		Aparatura	
o-Fenylenodwuamina	10 g	Kolba kulista	100 ml
Kwas mrówkowy 90%	5,8 g	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 10%		Lejek sitowy	
Węgiel aktywny		Kolba ssawkowa	
		Kolba stożkowa	300 ml

W kolbie kulistej poj. 100 ml umieszcza się 10 g (0,092 mola) czystej o-fenylenodwuaminy (1), następnie dodaje małymi porcjami, wstrząsając, 5,8 g 90% kwasu mrówkowego (2) i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną na wrzącej łaźni wodnej przez 2 godz. (3). Po zakończeniu ogrzewania chłodzi się i do utworzonej gęstej mieszaniny dodaje ostrożnie, wstrząsając, 10% roztwór wodorotlenku sodowego (4) do reakcji alkalicznej (lak-

min). Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa lodowatą wodą (5), dokładnie odciska i ponownie przemywa zimną wodą.

Otrzymany surowy produkt rozpuszcza się w 130 ml wrzącej wody, dodaje 2 g węgla aktywnego, ogrzewa 30 min. w temperaturze wrzenia i sączy na gorąco do ogrzanej kolby stożkowej poj. 300 ml. Przesącz chłodzi się do temperatury pokojowej (6), następnie w wodzie z lodem do temp. 10°, odsącza wydzielony osad, przemywa 2-krotnie małą ilością zimnej wody i suszy w temp. 100°.

Otrzymuje się 5,4 g (50% wyd. teor.) benzimidazolu w postaci bezbarwnego, krystalicznego związku o temp. topn. 171—172° (7).

Uwagi

1. Oczyszczanie o-fenylenodwuaminy: surową o-fenylenodwuaminę rozpuszcza się w wodzie na gorąco (3 : 10) z dodatkiem tiosiarczanu sodowego (1 g $Na_2S_2O_3$/100 ml wody) i ogrzewa 15 min. w temperaturze wrzenia z niewielką ilością węgla aktywnego. Następnie sączy się na gorąco, przesącz chłodzi w mieszaninie oziębiającej, a wytrącone bezbarwne kryształy odsącza na lejku sitowym, przemywa lodowatą wodą i suszy w eksykatorze próżniowym.

2. Można użyć do syntezy kwasu mrówkowego bardziej rozcieńczonego, np. 40%, po odpowiednim przeliczeniu stechiometrycznym.

3. Mieszanina przybiera zabarwienie oliwkowozielone, zmieniające się po ochłodzeniu na brunatne.

4. Podczas alkalizowania barwa zmienia się na różową.

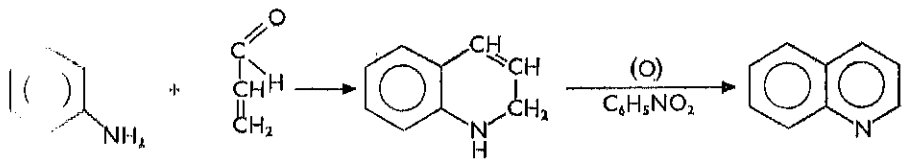
5. Przemywanie należy prowadzić szybko, małą ilością dobrze oziębionej wody, ponieważ benzimidazol jest częściowo rozpuszczalny w wodzie.

6. Powolne ochładzanie sprzyja powstawaniu dużych kryształów o większym stopniu czystości.

7. Synteza 2-alkilobenzimidazolów z kwasów alifatycznych może służyć do otrzymywania ich stałych pochodnych, np. o-fenylenodwuamina z kwasem octowym daje 2-metylobenzimidazol o temp. topn. 173—174°.

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London 1948, str. 791.

4.20.11. CHINOLINA



Odczynniki

Siarczan żelazawy kryst.	5 g
Gliceryna bezw.	55 g
Anilina	14 g
Nitrobenzen	12 g
Kwas siarkowy stęż. (c. wł. 1,84)	46 g
Wodorotlenek sodowy	40 g
Benzen	150 ml
Azotyn sodowy	
Wodorotlenek potasowy	

Aparatura

Kolba kulista szerokoszyjna	1 l
Chłodnica zwrotna (długa)	
Chłodnica Liebiga	
Kolba stożkowa	250 ml
Zestaw do destylacji z parą wodną (ryc. 63)	
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 64)	

Do szerokoszyjnej kolby kulistej poj. 1 l, zaopatrzonej w długą chłodnicę zwrotną, dodaje się kolejno: 5 g dobrze sproszkowanego, kryst. siarczanu żelazawego (1), 55 g bezw. gliceryny (2), 14 g (0,15 mola) aniliny oraz 12 g nitrobenzenu. Po dokładnym wymieszaniu wlewa się powoli, wstrząsając, 46 g stęż. kwasu siarkowego i ogrzewa na siatce azbestowej małym płomieniem (3). Płomień usuwa się natychmiast po rozpoczęciu reakcji (wydzielanie pęcherzyków gazu). Egzotermiczny przebieg reakcji wystarcza do podtrzymania wrzenia przez ok. 30 min. (4). Po ustaniu burzliwej reakcji ogrzewa się w temperaturze łagodnego wrzenia przez 4 godz. na siatce lub lejku Babo.

Po oziębieniu zawartości kolby dodaje się ok. 100 ml wody i poddaje destylacji z parą wodną (5). Pozostałość w kolbie, po ochłodzeniu, alkalizuje się ostrożnie 40% roztworem wodorotlenku sodowego (ok. 30 g NaOH) i po zmianie odbieralnika destyluje ponownie z parą wodną, aż do uzyskania klarownych kropli destylatu (ok. 3 godz.) (6). Do otrzymanego destylatu dodaje się ok. 10 ml stęż. kwasu siarkowego, miesza do rozpuszczenia oleistej warstwy, po czym dodaje jeszcze 5 ml kwasu siarkowego i chłodzi do temp. 0—5°.

Następnie wkrapla się ok. 20% roztwór azotynu sodowego do uzyskania wyraźnego nadmiaru kwasu azotawego (próba z papierkiem jodoskrobiowym, por. str. 248) i ogrzewa na łaźni wodnej do zaprzestania wydzielania się azotu (7). Roztwór alkalizuje się 40% roztworem wodorotlenku sodowego (papierek lakmusowy), dodaje jeszcze kilka mililitrów nadmiaru i destyluje z parą wodną.

Destylat ekstrahuje się 3-krotnie 50 ml porcjami benzenu. Po dokładnym oddzieleniu od warstwy wodnej ekstrakt benzenowy suszy się stałym wodorotlenkiem potasowym (ok. 5 g), oddestylowuje rozpuszczalnik (zestaw ryc. 39), a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 110—114°/14 mm Hg (8).

Otrzymuje się 13—15 g (66—76% wyd. teor.) chinoliny w postaci jasnożółtej, oleistej cieczy o charakterystycznym zapachu.

Uwagi

1. Dodatek siarczanu żelazawego zabezpiecza przed zbyt gwałtownym przebiegiem reakcji.

2. Opis otrzymywania bezw. gliceryny podano przy syntezie 8-hydroksychinoliny (str. 369).

3. Po uzyskaniu pewnej błoności eksperymentalnej można kolbę ogrzewać bezpośrednio małym płomieniem (trzymając palnik w ręku), w taki jednak sposób, aby unikać miejscowego przegrzewania.

4. Jeżeli reakcja przebiega zbyt gwałtownie, należy chłodzić górną część kolby.

5. Destylacja z parą wodną ma na celu usunięcie nadmiaru nitrobenzenu, prowadzi się ją do uzyskania klarownych kropli destylatu.

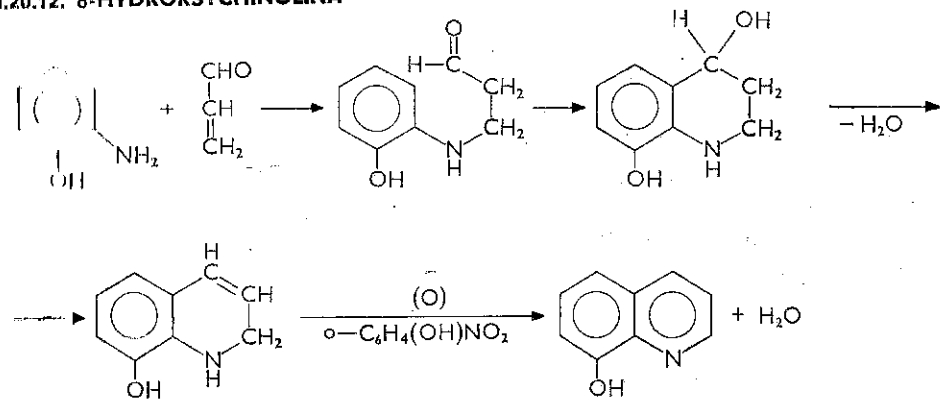
6. Destylat zawiera mieszaninę chinoliny i nie przereagowanej aniliny.

7. Zabarwienie roztworu powinno być jasnopomarańczowe.

8. Pod zwykłym ciśnieniem temperatura wrzenia chinoliny wynosi 232—234°.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 478.

4.20.12. 8-HYDROKSYCHINOLINA



Odczynniki

o-Aminofenol	8,4 g
Gliceryna odwodniona	24 g
Kwas siarkowy stęż. (d. wł. 1,84)	20 g
o-Nitrofenol	5,6 g
Wodorotlenek sodowy	16 g
Węglan sodowy	

Aparatura

Kolba kulista szerokoszyjna	1 l
Chłodnica powietrzna dł. 1 m	
Lejek Babo	
Zestaw do destylacji	
z parą wodną (ryc. 83)	
Zestaw do destylacji z parą wodną przegrzaną (str. 89)	
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej szerokoszyjnej poj. 1 l, zaopatrzonej w termometr sięgający prawie dna kolby oraz długą chłodnicę powietrzną, umieszcza się 8,4 g (0,07 mola) o-aminofenolu i 24 g odwodnionej gliceryny (1). Po wymieszaniu dodaje się powoli, wstrząsając, 20 g stęż. kwasu siarkowego, a następnie 5,6 g dobrze wysuszonego i sproszkowanego o-nitrofenolu. Po dokładnym wymieszaniu ogrzewa się zawartość kolby ostrożnie (małym płomieniem) na siatce azbestowej do temp. 138—140° do rozpoczęcia samorzutnie przebiegającej reakcji (silne wrzenie). W przypadku przekroczenia temp. 145°, należy przerwać ogrzewanie i w razie potrzeby chłodzić górną część kolby.

Po ustaniu burzliwie przebiegającej reakcji (kilka minut) ogrzewanie prowadzi się jeszcze przez 3 godz., utrzymując temperaturę w granicach 130—140°.

Po zakończeniu ogrzewania zawartość kolby chłodzi się i poddaje destylacji z parą wodną (2), prowadząc ją do czasu uzyskania bezbarwnego i klarownego destylatu (w chłodnicy nie powinny się już pojawiać żółte kryształy). Pozostałość w kolbie chłodzi się i dodaje ostrożnie roztwór ok. 16 g wodorotlenku sodowego w 60 ml wody, do pH 6—6,5 (3), a następnie alkalizuje stałym węglanem sodowym (papierek lakmusowy) i z tej samej kolby poddaje destylacji z przegrzaną do temp. 160—180° parą wodną (4,5). Uzyskany destylat oziębia się dokładnie w mieszaninie lodu i soli, a następnie odsącza krystaliczny osad na lejku sitowym i suszy w eksykatorze.

Otrzymuje się ok. 6 g (54% wyd. teor.) surowej 8-hydroksychinoliny o temp. topn. 72—74°. W celu oczyszczenia przeprowadza się krystalizację z 70% etanolu. Czysty związek topi się w temp. 75—76°.

Uwagi

1. Glicerynę odwadnia się w w następujący sposób: ok. 35 g gliceryny ogrzewa się powoli na siatce azbestowej w parownicy porcelanowej (pod wyciągiem), mieszając termometrem. Po osiągnięciu temp. 170—180° ogrzewa się jeszcze ok. 5 min., a następnie, po częściowym ochłodzeniu, ciepłą jeszcze glicerynę pozostawia w eksykatorze nad stęż. kwasem siarkowym do całkowitego ochłodzenia.

2. Destylację z parą wodną można wykonać bezpośrednio z kolby, w której przeprowadzano syntezę. Destylacja ma na celu usunięcie nie przereagowanego o-nitrofenolu.

3. Należy starannie unikać nadmiaru wodorotlenku sodowego. Nadmiar NaOH powoduje tworzenie o-nitrofenolanu sodowego, nielotnego z parą wodną.

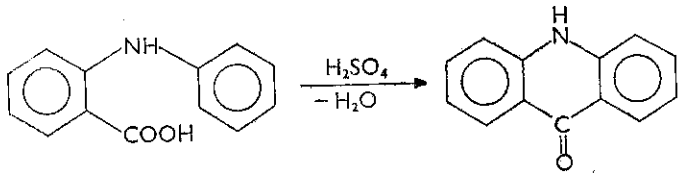
4. 8-Hydroksychinolina, z uwagi na dość wysoką temperaturę topnienia, łatwo krystalizuje na chłodnych częściach aparatury, co może spowodować zamknięcie światła rurki zgęszczającej chłodnicy (możliwość rozerwania chłodnicy i poparzenia parą). Dla uniknięcia tego niebezpieczeństwa destylację należy prowadzić dość szybko, a w razie tworzenia się zbyt dużej ilości kryształów w chłodnicy — przerwać dopływ wody chłodzącej, aż do stopienia destylatu.

5. Destylacja 8-hydroksychinoliny jest zakończona, gdy z pobranej próbki destylatu po oziębieniu w mieszaninie lodu i soli nie wydzieli się już żółty, krystaliczny osad. Po zakończeniu destylacji sprawdza się, czy odczyn pozostałości w kolbie jest alkaliczny. W przeciwnym razie należy

dodać węglanu sodowego do reakcji alkalicznej i destylować w dalszym ciągu z przegrzaną parą wodną.

Piśmiennictwo. *Skraup Z. H.*: Friedl. Fortschr. der Teerfarbenfabrikation, I, 176, nr 1497b.

4.20.13. AKRYDON



Odczynniki		Aparatura	
Kwas fenyloantranilowy	6 g	Kolba kulista	100 ml
Kwas siarkowy stęż.		Kolba stożkowa	300 ml
(c. wł. 1,84)	14,5 ml	Chłodnica zwrotna	
Węglan sodowy	4,3 g	Lejek sitowy	
		Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 100 ml umieszcza się 6 g (0,028 mola) kwasu fenyloantranilowego (1) i ciągle wstrząsając, dodaje małymi porcjami 14,5 ml stęż. kwasu siarkowego. Następnie ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 4 godz. Po zakończeniu ogrzewania zawartość kolby wlewa się do 150 ml wrzącej wody (2) i utworzoną gęstą zawiesinę ogrzewa w temp. wrzenia 5 minut, odsącza żółty osad na lejku sitowym, a przesącz pozostawia na ok. 12 godz. (3).

Wilgotny jeszcze osad przenosi się do roztworu 4,3 g węglanu sodowego w 56 ml wody, ogrzewa 5 min. w temp. wrzenia, chłodzi, odsącza pozostały osad na lejku sitowym i starannie przemywa wodą.

Po wysuszeniu na powietrzu lub w eksykatorze otrzymuje się 4,2 g (75% wyd. teor.) akrydonu w postaci żółtego, sypkiego proszku o temp. topn. 345—346° (4).

Uwagi

1. Oczyszczanie technicznego kwasu fenyloantranilowego: 5 g technicznego kwasu fenyloantranilowego rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 2,5 g węglanu sodowego i 2,5 g węgla aktywnego. Ogrzewa się 15 min. w temp. wrzenia i sączy na gorąco.

Przesącz ochładza się i zakwasza ostrożnie (pienienie) rozcieńczonym kwasem solnym. Wytrącony obfity osad chłodzi się jeszcze 0,5 godz., po czym odsącza na lejku sitowym i suszy w eksykatorze próżniowym. Otrzymuje się 4,5 g czystego kwasu fenyloantranilowego.

Kwas techniczny można oczyszczać przez krystalizację z alkoholu (1 g kwasu rozpuszcza się w 5 ml alkoholu w temp. wrzenia, po czym dodaje 1 ml wody i pozostawia do krystalizacji) lub z kwasu octowego (2 ml/1 g).

Jeżeli kwas fenyloantranilowy był otrzymany z kwasu o-chlorobenzoesowego i oczyszczony wg przepisu str. 310, może być użyty bezpośrednio do syntezy.

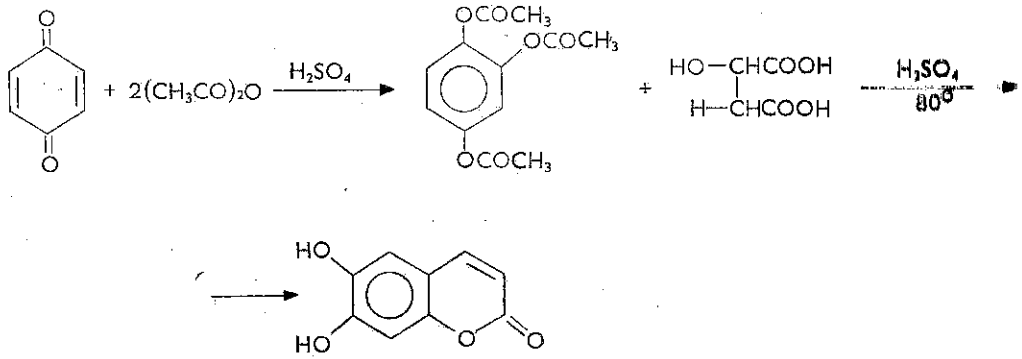
2. Wlewanie zawartości kolby do wody należy wykonywać bardzo ostrożnie, po ściankach, aby uniknąć rozpryskiwania.

3. Z przesączu otrzymuje się jeszcze dodatkową ilość akrydonu, jednak o znacznie mniejszym stopniu czystości (temp. topn. 315°).

4. Tak otrzymany produkt jest wystarczająco czysty do wielu celów. Dalsze oczyszczanie przez krystalizację z mieszaniny anilina/kwas octowy (1 : 2,5), przy użyciu ok. 17 ml/1 g daje związek o temp. topn. 348—352°.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. II. New York 1947, str. 15.

4.20.14. 6,7-DWUHYDROKSYKUMARYNA



Odczynniki		Aparatura	
p-Benzochinon	3 g	Kolba stożkowa	15—25 ml
Bezwodnik kwasu octowego	8,4 ml	2 zlewki	100 ml
Kwas siarkowy stęż.		Lejek sitowy	
(c. wł. 1,84)	3,3 ml	Kolba ssawkowa	
Kwas D,L-jabłkowy	1,1 g	Kolba kulista	10 ml
Alkohol etylowy			

Trójoctan hydroksyhydrochinonu

W kolbie stożkowej poj. 15 ml umieszcza się 8,4 ml świeżo destylowanego bezwodnika kwasu octowego (1), dodaje 0,3 ml stęż. kwasu siarkowego, a następnie stopniowo wprowadza 3 g p-benzochinonu, mieszając i utrzymując temperaturę samorzutnie przebiegającej reakcji w granicach 40—50°.

Uzyskaną mieszaninę pozostawia się (20—30 minut) w temperaturze pokojowej, a po ochłodzeniu do temp. 30° przenosi do zlewki zawierającej 40 ml lodowatej wody. Następnie chłodzi się dokładnie w lodzie (2), odsącza wydzielony osad na lejku sitowym, przemywa lodowatą wodą i oczyszcza przez krystalizację z ok. 10 ml etanolu.

Otrzymuje się trójoctan hydrokwihydrochinonu o temp. topn. 96—97° (3).

6,7-Dwuhydroksykumaryna

Do kolby kulistej poj. 10 ml, zaopatrzonej w termometr umocowany w korku z bocznym wycięciem i umieszczonej w łaźni wodnej, wprowadza się 2 g trójoctanu hydroksyhydrochinonu, 1,1 g kwasu D,L-jabłkowego oraz 3 ml stęż. kwasu siarkowego i ogrzewa w temp. 80° przez 1 godz. Po tym czasie utworzony ciemnoczerwony roztwór chłodzi się, wlewa do zlewki zawierającej 40 g rozdrobnionego lodu i pozostawia na kilka godzin do krystalizacji. Wydzielony produkt (czerwonofioletowy) odsącza się na lejku sitowym, dokładnie odciska i suszy.

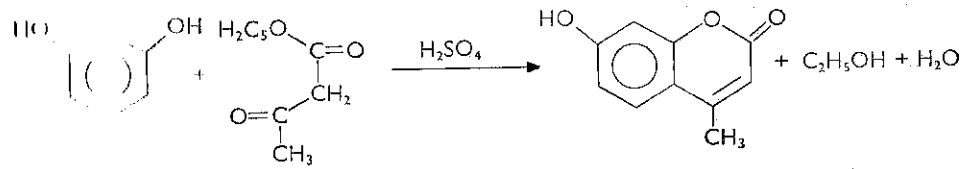
Otrzymuje się 2,2—2,4 g (45—50% wyd. teor.) surowej 6,7-dwuhydroksykumaryny o temp. topn. 268—270° z rozkł. (4).

Uwagi

1. Temperatura wrzenia bezwodnika kwasu octowego wynosi 139°.
2. W celu ułatwienia krystalizacji można zastosować pocieranie bagietką wewnętrznych ścianek zlewki.
3. Trójoctan hydroksyhydrochinonu należy przechowywać w naczyniach z ciemnego szkła.
4. Surowy produkt oczyszcza się przez sublimację, używając zestawu podanego na ryc. 78, str. 84. Początek sublimacji w temp. ok. 210°.

Piśmiennictwo. *Baldwin J.*: Experimental Organic Chemistry, New York 1965, str. 121.

4.20.15. 4-METYLO-7-HYDROKSYKUMARYNA



Odczynniki		Aparatura	
Rezorcyna	10 g	Kolba trójszyjna	250 ml
Acetylooctan etylu	13,5 g	Mieszadło mechaniczne	
Kwas siarkowy stęż. (d. wl. 1,84)	180 g	Wkraplacz	25 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór 5%		Lejek sitowy	
Kwas siarkowy rozc. (1:1)		Kolba ssawkowa	
Alkohol etylowy			

W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszcza się 180 g stęż. kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu w mieszaninie oziębiającej (lód + NaCl) do temp. 5° wkrapla się powoli w ciągu około 1,5 godz., jednocześnie mieszając i utrzymując temp. poniżej 10°, roztwór 10 g (0,09 mola) rezorcyny w 13,5 g świeżo destylowanego acetylooctanu etylu (1).

Mieszaninę reagującą pozostawia się na 18 godzin w temperaturze pokojowej a następnie jasnożółty, gęsty płyn, energicznie mieszając, wlewa do mieszaniny 500 g wody z lodem (3 : 2). Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa zimną wodą (3 razy po 15 ml), dokładnie odciska i rozpuszcza w około 85 ml 5% roztworu wodorotlenku sodowego (2), a następnie dodaje, jednocześnie mieszając i chłodząc, rozc. kwasu siarkowego (1 : 1), do uzyskania kwaśnego odczynu (papierek lakmusowy).

Wydziela się bezbarwny, drobnokrystaliczny osad, który odsącza się na lejku sitowym, przemywa dokładnie zimną wodą (4 razy po 10 ml), odciska i suszy w temp. 100°.

Otrzymuje się 10 g (62% wyd. teor.) surowej 4-metylo-7-hydroksykumaryny o temp. topn. 183—185° (3).

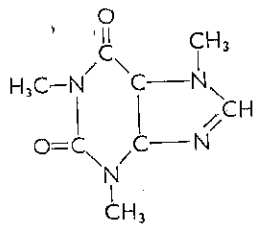
Uwagi

1. Temp. wrz. 72—76/14 mm Hg lub 76—80/18 mm Hg.
2. Jeżeli uzyskany roztwór nie jest klarowny, należy go przesączyć.
3. Tak otrzymany produkt jest dostatecznie czysty do wielu celów. 4-Metylo-7-hydroksykumarynę o większym stopniu czystości uzyskuje się przez krystalizację z etanolu (temp. topn. 185—186°).

Piśmiennictwo. *Vogel A. I.*: Preparatyka organiczna (tłum. pol.). Warszawa 1964, WNT, str. 870.

4.21. ZWIĄZKI NATURALNE

4.21.1. KOFEINA
(Wyodrębnianie z liści herbaty)



Odczynniki		Aparatura	
Liście herbaty	100 g	Kolba kulista	500 ml
Alkohol etylowy	400 ml	Aparat Soxhleta	
Tlenek magnezowy	50 g	Łaźnia elektryczna	
Kwas siarkowy 10%	50 ml	Chłodnica zwrotna	
Chloroform	150 ml	Parowalca porcelanowa	

Wodorotlenek sodowy, roztwór 10%	5—10 ml	3 kolby stożkowe 100, 1000, 2000 ml
Węgiel aktywny		Zestaw do zagęszczania pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 55)
		Lejek sitowy
		Kolba ssawkowa
		Rozdzielacz
		Zestaw do oddestylowywania rozpuszczalników (ryc. 38)

W gilzie ekstraktora Soxhleta umieszcza się 100 g dokładnie sproszkowanych liści herbaty, ekstraktor łączy z kolbą kulistą (poj. 500 ml) zawierającą 300 ml etanolu i chłodnicą zwrotną (ryc. 101). Herbatę zwilża się dokładnie małymi porcjami etanolu (ok. 100 ml), po czym ogrzewa zawartość kolby na łaźni elektrycznej w temperaturze wrzenia. Ekstrakcję prowadzi się tak długo, aż spływający wyciąg będzie bezbarwny (ok. 15 godz.) (1). Następnie przygotowuje się gęstą zawiesinę 50 g tlenku magnezowego w 300 ml wody, dodaje do niej porcjami, dokładnie mieszając, otrzymany wyciąg alkoholowy, po czym odparowuje do sucha na łaźni wodnej.

Szarozieloną sypką pozostałość ekstrahuje się 3-krotnie wrzącą wodą (500, 2 × 250 ml). Do połączonych wyciągów wodnych dodaje się 50 ml 10% kwasu siarkowego i zagęszcza (ryc. 55) do ok. 1/3 objętości (2). Pozostałość, po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, przenosi się do rozdzielacza i ekstrahuje 5-krotnie 30 ml porcjami chloroformu.

Połączone wyciągi chloroformowe przemywa się 5—10 ml 10% roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie taką samą objętością wody i po dokładnym oddzieleniu odparowuje całkowicie rozpuszczalnik (zestaw, ryc. 38). Pozostałość (ok. 2,7 g), stanowiącą surową jasnożółtą kofeinę, oczyszcza się przez krystalizację z niewielkiej ilości wody (ok. 8 ml) lub rozc. alkoholu (4 ml/1 g) (3).

Otrzymuje się 2 g czystej kofeiny o temp. topn. 236—237°.

Uwagi

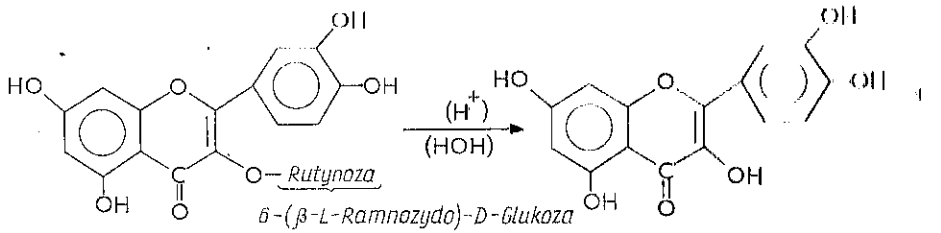
1. Podany czas wystarcza praktycznie do ilościowego wyekstrahowania kofeiny.

2. Ewentualnie wytrącony osad odsącza się z gorącego roztworu na lejku sitowym i po odparowaniu ekstraktu łączy z pozostałością.

3. Z powodu dobrej rozpuszczalności, krystalizacja kofeiny z wody i rozc. alkoholu (1 : 1) jest dość trudna. Jeżeli wydajność po krystalizacji jest zbyt niska, przesącz należy zagęścić na łaźni wodnej do bardzo małej objętości.

Piśmiennictwo. *Gattermann L., Wieland H.:* Preparatyka chemiczna organiczna (tłum. pol.), Kraków 1949, KTW, str. 404.

4.21.2. HYDROLIZA RUTYNY



+ $C_6H_{12}O_6$ (D-Glukoza) + $C_6H_{12}O_5$ (L-Ramnoza)

Odczynniki		Aparatura	
Rutyna	0,9 g	Kolba kulista	250 ml
Kwas siarkowy stęż. (c. wł. 1,84)	9 g	Chłodnica zwrotna	
		Mikrosączek	
Alkohol etylowy		Kolba ssawkowa	

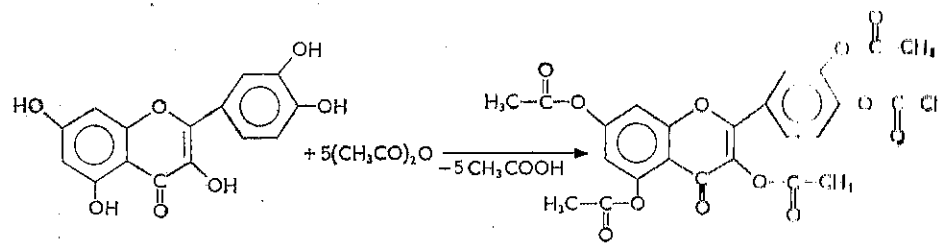
W kolbie kulistej poj. 250 ml rozpuszcza się 0,9 g (0,0015 mola) rutyny w 180 ml gorącej wody, następnie chłodzi i dodaje ostrożnie 9 g stęż. kwasu siarkowego. Otrzymany żółty roztwór ogrzewa się przez 3 godziny w temp. wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie zawartość kolby ochładza się, wydzielony żółty osad odsącza na lejku sitowym (1), przemywa dokładnie zimną wodą i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się 0,43—0,47 g (65—71% wyd. teor.) kwercetyny (aglikon) o temp. topn. 302—306° (r). Po kilkakrotnej krystalizacji z 60% alkoholu etylowego temp. topn. wynosi 312—315° (r).

Uwaga

1. Przesącz zawierający cukry należy starannie przechować do identyfikacji cukrów (por. pkt B).

A. Pięciooctan kwercetyny



Odczynniki		Aparatura	
Kwercetyna	0,22 g	Kolba kulista	25 ml
Octan sodowy bezw.	1,4 g	Chłodnica zwrotna (2 3-kulkowa)	
Bezwodnik kw. octowego	12 ml	Rurka z $CaCl_2$	

Alkohol etylowy	Łaźnia olejowa	
	Zlewka	75 ml
	Mikrosączek	
	Kolba ssawkowa	

W kolbie kulistej poj. 25 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z chlorkiem wapniowym, umieszcza się 0,22 g kwercetyny, 1,4 g bezw. octanu sodowego (1) i 12 ml świeżo destylowanego bezwodnika kwasu octowego (2). Zawartość kolby ogrzewa się 2 godziny w łaźni olejowej o temp. 103—105° (3).

Po zakończonej reakcji wylewa się ochłodzoną mieszaninę na 60 g drobno potłuczonego lodu i pozostawia na 2—3 godz. Wydzielony osad odsącza się, przemywa dokładnie zimną wodą, suszy na powietrzu, a następnie krystalizuje z alkoholu etylowego.

Otrzymuje się 0,25 g (83% wyd. teor.) pięciooctanu kwercetyny w postaci długich, bezbarwnych igieł o temp. topn. 196—198°.

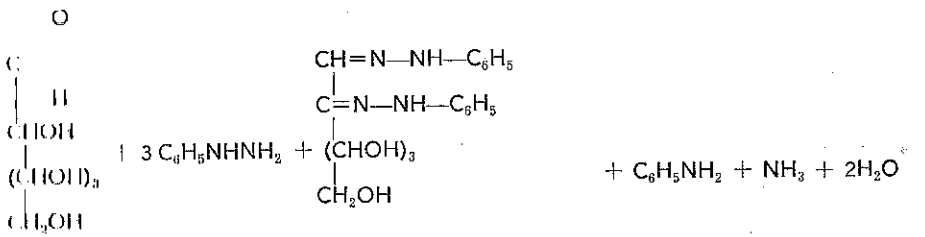
Uwagi

1. Do reakcji należy użyć produkt świeżo przygotowany z handlowego bezwodnego (lub krystalicznego) octanu sodowego. W tym celu ogrzewa się w parownicy porcelanowej na siatce azbestowej produkt handlowy do stopienia, miesza kilka minut, a po zestaleniu jeszcze ciepły rozdrabnia i przechowuje w eksykatorze.

2. Temp. wrzenia 137°.

3. Ogrzewanie można prowadzić w łaźni parafinowej lub stopie Wooda.

B. Fenyloosazon D-glukozy i L-ramnozy



Odczynniki		Aparatura	
Chlorowodorek fenylohydrazyny	1,6 g	Kolba stożkowa	250 ml
Octan sodowy kryst.	2,4 g	Lejek sitowy	
Węgiel barowy		Kolba ssawkowa	
Alkohol etylowy 70%		Kolba kulista	25 ml
		Chłodnica zwrotna	
		Zestaw do zagęszczania pod zmniejszonym ciśnieniem	

Przesącz oddzielony od osadu kwercetyny (por. str. 375, uw. 1) przenosi się do kolby stożkowej poj. 250 ml i dodaje węgla barowego do zobojętnienia (papierek uniwersalny). Wydzielony osad węgla barowego odsącza się na lejku sitowym i przemywa wodą, przesącz zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 40° do obj. 10 ml (zestaw, ryc. 55).

Zagęszczony roztwór przenosi się do kolby kulistej poj. 25 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, dodaje 2,4 g kryst. octanu sodowego i 1,6 g chlorowodorku fenylohydrazyny. Kolbę umieszcza się na wrzącej łaźni wodnej i ogrzewa do pojawienia się żółtego, krystalicznego osadu. Po 10 minutach przerywa się ogrzewanie, oziębia zawartość kolby wodą z lodem, odsącza wydzielony osad, przemywa wodą i suszy na powietrzu.

Surowy fenyloosazon D-glukozy oczyszcza się przez krystalizację z 70% etanolu. Otrzymuje się fenyloosazon D-glukozy w postaci jasnożółtych, długich igieł o temp. topn. 206—208°.

Przesącz po oddzieleniu fenyloosazonu glukozy ogrzewa się ponownie pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej przez 30 minut. Po tym czasie chłodzi się i odsącza na mikrosączku wydzielony żółty osad, przemywa zimną wodą i suszy na powietrzu. Uzyskany produkt oczyszcza się przez kilkakrotną krystalizację z 70% etanolu.

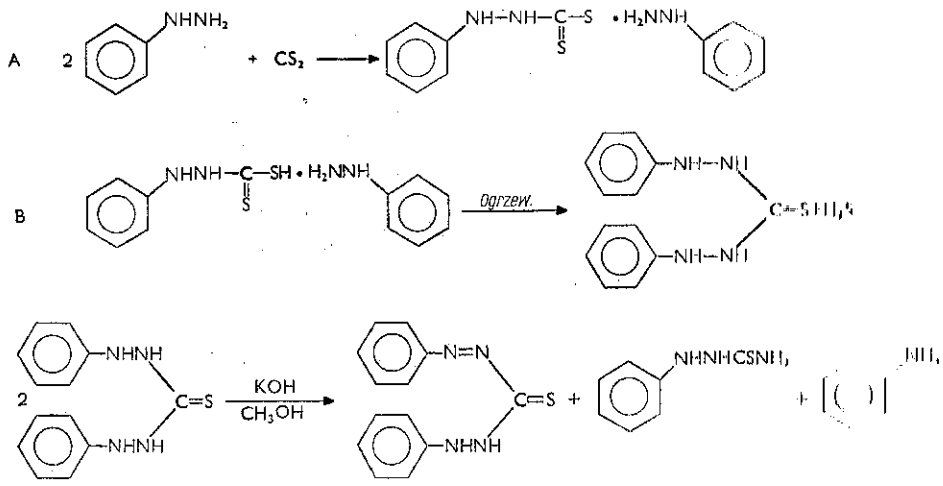
Otrzymuje się krystaliczny (żółte igły) fenyloosazon L-ramnozy o temp. topn. 183—184°.

Przepis opracowano w Katedrze Chemii Organicznej AM w Łodzi.

4.22. ZWIĄZKI O RÓŻNYCH GRUPACH FUNKCYJNYCH

4.22.1. DWUFENYLOTIOKARBAZON (ODCZ.)

(Ditizon)



Odczynniki:		Aparatura	
Fenylohydrazyna	32 ml (34,6 g)	Kolba trójszyjna	250 ml
Eter etylowy	161 ml	Mieszadło mechaniczne	
Dwusiarczek węgla	13 ml	Kolba kulista	250 ml
Etanol bezw.	50 ml	2 zlewki	250, 600 ml

Metanol	150 ml	Chłodnica zwrotna	
Wodorotlenek potasowy	15 g	Wkraplacz	25 ml
kwas siarkowy 5%	300–440 ml	Lejek sitowy	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 5%	125 ml	Kolba ssawkowa	
		Aparat Soxhleta	

A. W kolbie trójszyjnej poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszcza się roztwór 32 ml (0,32 mola) świeżo destylowanej fenylohydrazyny (1) w 150 ml eteru. Do energicznie mieszanego roztworu wkrapla się w ciągu 30 min. 13 ml dwusiarczku węgla (2) i miesza następne 30 min.

Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa 12 ml eteru i suszy na powietrzu (wyd. ok. 46 g).

B. Otrzymany produkt ogrzewa się, mieszając termometrem, w zlewce poj. 250 ml w temp. 96—98° (3) na łaźni wodnej lub parafinowej, umieszczonej pod wyciągiem.

Ogrzewanie prowadzi się do zaniku zapachu siarkowodoru i pojawienia się wyraźnego zapachu amoniaku, co wymaga ok. 30—45 min. (4). Po tym czasie usuwa się łaźnię, zlewkę umieszcza na 1—2 min. w naczyniu z zimną wodą i natychmiast chłodzi lodem (5). Następnie dodaje się 38 ml bezw. etanolu i powstałą twardą masę ogrzewa 10—15 min. w zlewce z wodą o temp. 30—40°, mieszając, do utworzenia jednostajnej, gęstej zawiesiny, którą pozostawia się w temperaturze pokojowej na 1 godz. Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym i przemywa 12 ml bezw. etanolu.

Wydajność surowego dwufenylotiokarbazydu wynosi 25—31 g (60—75% wyd. teor. w stosunku do fenylohydrazyny) (6).

C. W kolbie kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się roztwór 15 g wodorotlenku potasowego w 150 ml metanolu, dodaje otrzymany surowy dwufenylotiokarbazyd i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej przez 5 minut (7). Czerwony roztwór chłodzi się wodą z lodem, przesącza przez zwykły lejek i do przesączu dodaje, mieszając, 5% kwasu siarkowego ochłodzonego w lodzie (225—275 ml) do reakcji kwaśnej na papierek Kongo (8). Wydzielony czarny osad odsącza się na lejku sitowym, przemywa 12 ml zimnej wody.

W celu oczyszczenia surowy produkt rozpuszcza się w 125 ml 5% roztworu wodorotlenku sodowego, odsącza nierozpuszczalny osad (lejek sitowy), a przesącz chłodzi wodą z lodem i natychmiast zakwasza (papierek Kongo) wychłodzonym w lodzie 5% kwasem siarkowym (ok. 160 ml).

Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym, przenosi do zlewki poj. 600 ml i dokładnie miesza z 400—500 ml zimnej wody. Zawiesinę sączy się, osad przemywa wodą do zaniku w przesączu reakcji na jony SO_4^{2-} (9), a następnie osad suszy początkowo w temperaturze pokojowej strumieniem powietrza (20—30 min.), a potem w temp. 40°. Wydajność ok. 40 g.

W celu dalszego oczyszczenia otrzymanego ditizonu, 5—10 g umieszcza się w gilzie aparatu Soxhleta, zalewa dokładnie eterem i pozostawia na 1 godz., a następnie ekstrahuje eterem w ciągu 1,5—2 godz. Pozostałość po ekstrakcji natychmiast przenosi się do zlewki, rozciera z 50 ml eteru i otrzymaną zawiesinę sączy na lejku sitowym. Wilgotny jeszcze osad suszy się wyciskając między arkuszami bibuły, a następnie w eksykatorze próżniowym do stałej wagi.

Otrzymuje się ok. 7 g (34% wyd. teor. w stosunku do fenylohydrazyny) czystego ditizonu o temp. topn. 150—153° (10).

Uwagi

1. Temperatura wrzenia fenylohydrazyny wynosi 123—125°/15 mm Hg lub 127—129°/18 mm Hg.

2. Po dodaniu dwusiarczku węgla wytrąca się osad, a mieszanina rozgrzewa się. Należy wtedy stosować chłodzenie wodą z lodem, aby utrzymać temperaturę poniżej wrzenia roztworu.

3. Przekroczenie temp. 98° może spowodować gwałtowny rozpad substancji.

4. Podany czas jest zależny od temperatury wewnątrz mieszaniny. W przypadku obniżenia temperatury ogrzewanie należy prowadzić dłużej, a zapach amoniaku pojawia się po ok. 30 min. Wykrycie amoniaku sprawia czasami trudności, ponieważ zapach jego jest maskowany towarzyszącym zapachem aminowym.

Wydajność dwufenylotiokarbazydu zależy w dużym stopniu od szybkiego przerwania ogrzewania, gdy tylko stwierdzi się wydzielanie amoniaku.

5. Pod koniec ogrzewania substancja zabarwia się oliwkowozielono, po ochłodzeniu zaś — pomarańczowoszaro. Niezastosowanie natychmiastowego chłodzenia może spowodować gwałtowny rozkład substancji.

6. Dwufenylotiokarbazyd nie ma ostrej temperatury topnienia. W temp. 130° zabarwia się zielono, a następnie topi w temp. ok. 150°.

7. W tym czasie osad zazwyczaj rozpuszcza się, dłuższe ogrzewanie obniża wydajność.

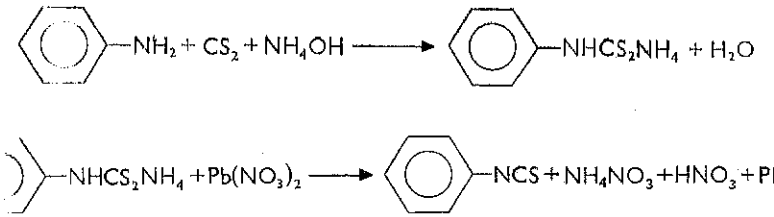
8. Po osiągnięciu kwaśnego odczynu czerwony roztwór odbarwia się. Należy pracować ostrożnie z roztworami i zawiesiną karbazonu, ponieważ związek ten barwi skórę na czarno, a tkaniny na różowo, plamy są trudne do usunięcia.

9. Zwykle wystarcza czterokrotne przemycie.

10. Obserwowana temp. topn. 153° odbiega od podawanej w piśmiennictwie temp. 165—169°. W Katedrze Chemii Organicznej Akademii Medycznej w Łodzi nie udało się otrzymać związku o wyższej temperaturze topnienia. Stwierdzono, że ditizon o temp. topn. 153° jest dostatecznie czysty do celów analitycznych.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, vol. 25, London 1946, str. 36.

4.22.2. IZORODANEK FENYLU
(Ester fenylowy kwasu izotiocyjanowego)



Odczynniki

Anilina	11,2 g
Dwusiarczek węgla	10,8 g (8,6 ml)
Amoniak 28%	18 ml
Azotan ołowiawy	40 g
Kwas siarkowy 5%	
Chlorek wapniowy bezw.	

Aparatura

2 kolby kuliste	100, 1000 ml
Mieszadło mechaniczne	
Wkraplacz	25 ml
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	
Zestaw do destylacji z parą wodną (ryc. 83)	
Rozdzielacz	750 ml
Kolba stożkowa	25 ml
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (ryc. 64 — kolba Claisena 25 ml)	

Do kolby kulistej poj. 100 ml, umieszczonej w mieszaninie oziębiającej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i wkraplacz, wprowadza się 10,8 g dwusiarczku węgla i 18 ml 28% amoniaku (1). Następnie jednocześnie mieszając, wkrapla się 11,2 g (0,12 mola) aniliny w ciągu 4—5 min. i miesza jeszcze przez 30 min. — w tym czasie wydziela się ciężki osad (2).

Zawartość kolby pozostawia się na dalsze 30 min. w temp. pokojowej, po czym odsącza wydzielony osad na lejku sitowym i dokładnie odciska. Odsączony produkt wytrawia się 160 ml wody (3) i uzyskany roztwór przenosi do kolby kulistej poj. 1000 ml, po czym dodaje, jednocześnie mieszając, 40 g azotanu ołowiawego w 80 ml wody.

Płyn wraz z osadem (PbS) poddaje się destylacji z parą wodną (4) zbierając destylat do odbieralnika zawierającego 2—3 ml 5% kwasu siarkowego (5).

Otrzymany destylat (400—600 ml) przenosi się do rozdzielacza i oddziela niewielką oleistą warstwę dolną od górnej, mlecznej warstwy wodnej. Warstwę oleistą suszy się kilka godzin bezw. chlorkiem wapniowym, po czym odsącza do kolby Claisena poj. 25 ml i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 100—101°/17 mm Hg lub 120°/35 mm Hg.

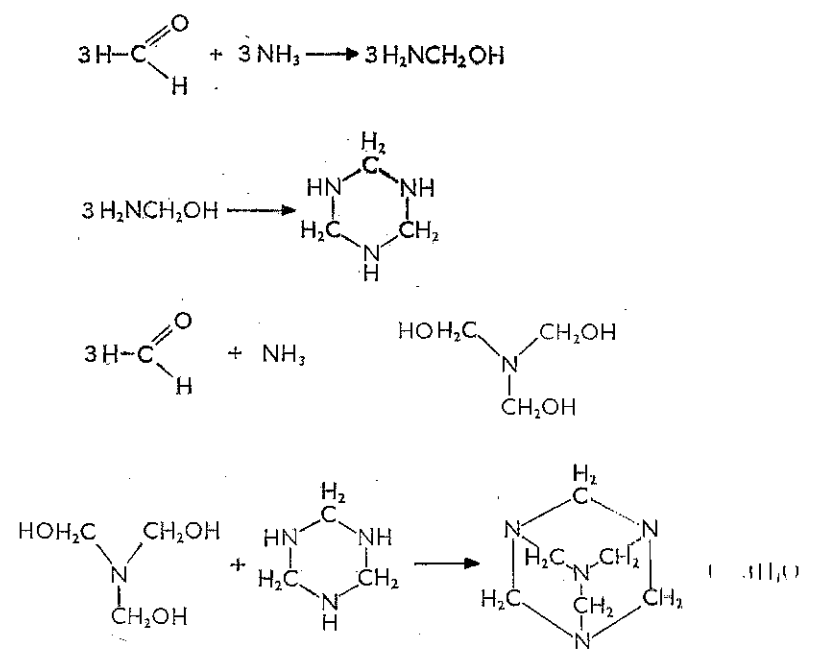
Otrzymuje się 11,4—12,2 g (70—75% wyd. teor.) bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu.

Uwagi

1. Aparaturę należy ustawić pod wyciągiem. Aby zapobiec stratom amoniaku, należy utrzymywać temperaturę mieszaniny w kolbie w granicach 0—10°.
2. Powstający osad może unieruchomić mieszadło.
3. W celu rozpuszczenia osadu fenylodwutiokarbaminianu amonowego należy wodę dodawać porcjami po 40 ml, dekantując za każdym razem uzyskany roztwór.
4. Kolbę należy umieścić na lejku Babo.
5. Kwas siarkowy służy do wiązania przechodzącego ewentualnie amoniaku, który mógłby spowodować niepożądane tworzenie się fenylotiomocznika.

Piśmiennictwo. Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York 1947, str. 447.

4.22.3. SZEŚCIOMETYLENOCZTEROAMINA
(Urotropina, Hexamethylentetraminum)



Odczynniki

Formaldehyd, roztwór 40%	50 ml
Amoniak 25%	43 ml
Alkohol etylowy	

Aparatura

Kolba stożkowa	200 ml
Wkraplacz	50 ml
Zestaw do zagęszczania pod zmn. ciśn. (kolba destylacyjna 250 ml — ryc. 54)	
Lejek sitowy	
Kolba ssawkowa	

W kolbie stożkowej poj. 200 ml umieszcza się 50 ml 40% roztworu (0,66 mola) formaldehydu (formalina), oziębia w wodzie z lodem i, mieszając, wkrapla 43 ml 25% amoniaku (1), tak regulując szybkość wkraplania, aby temperatura mieszaniny reagującej nie przekroczyła 15°. Uzyskany roztwór przenosi się do kolby destylacyjnej poj. 250 ml (2) i z łaźni wodnej o temp. 55—60° oddestylowuje wodę pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym podwyższa temperaturę łaźni do 85° i odparowuje do sucha.

Pozostałość wymywa się dokładnie z kolby możliwie najmniejszą ilością (ok. 20 ml) destylatu, po czym osad odsącza na lejku sitowym i dobrze odciska. Otrzymany surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z alkoholu (7,5 ml/1 g).

Przesącz alkoholowy po wykrystalizowaniu I frakcji zagęszcza się do połowy objętości pod zmniejszonym ciśnieniem, chłodzi i odsącza wydzieloną II frakcję osadu. Połączone frakcje suszy się w eksykatorze próżniowym.

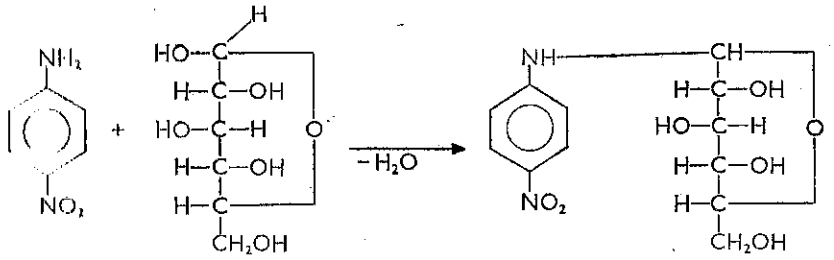
Otrzymuje się 7—8 g (45—52% wyd. teor.) czystej sześciometylenoczteroaminy (3).

Uwagi

1. Do syntezy można użyć roztworów amoniaku i formaldehydu o innym stężeniu, po odpowiednim przeliczeniu stechiometrycznym.
2. Uzyskany roztwór można zagęścić na łaźni wodnej, utrzymując odczyn alkaliczny przez dodawanie roztworu amoniaku.
3. Urotropina nie topi się, lecz sublimuje.

Piśmiennictwo. *Bobrański B., Klimek R.:* Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa 1935, str. 106.

4.22. N-GLIKOZYLO-p-NITROANILINA



Odczynniki		Aparatura	
p-Nitroanilina	0,5 g	Kolba stożkowa	25 ml
D-Glukoza (bezw.)	0,6 g	Mała chłodnica zwrotna	
Alkohol metylowy	12 ml	Mikrosączek (lejek z zatyczką	
Kwas solny stęż.	1 kropla	szklaną — ryc. 91)	
Eter	5 ml	Probówka ssawkowa	
Alkohol metylowy			

W kolbie stożkowej poj. 25 ml umieszcza się 0,5 g p-nitroaniliny, 0,6 g D-glukozy, 12 ml alkoholu metylowego, dodaje 1 kroplę stęż. kwasu solnego i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną do całkowitego rozpuszczenia osadu (ok. 15 min.). Następnie zawartość kolby ochładza się, odsącza wydzielony żółty osad i przemywa 5 ml eteru. W celu oczyszczenia stosuje się krystalizację z metanolu (ok. 120 ml/1 g).

Otrzymuje się 0,76—0,87 g (70—80% wyd. teor.) N-glikozylo-p-nitroaniliny w postaci jasnożółtych igieł o temp. topn. 183—184°.

Piśmiennictwo. *Lieb H., Schöniger W.:* Preparatyka organiczna na skalę półmikro (tłum. pol.), Warszawa 1958, PWN, str. 238.

SKOROWIDZ RZECZOWY

Absorbenty, stopień aktywności 136
Adsorbenty 135
— aktywność 135
— przygotowanie 136
Acetamid 193
Aceton 157, 170
Acetonocyjanohydryna 178
Acetyloanilina 195
Acetyloglicyna 203
Acetylometylomocznik 342
Acetylooctan etylu 297
Acetylosalicylowy kwas 269
Acetylu chlorek 284
Akrydon 370
Aktywność katalizatora 171
Aldehydy 170
Alkohol absolutny 128
— benzylowy 189, 190
— etylowy bezwodny 155
— — całkowicie bezwodny 156
— metylowy bezwodny 157
Alkohole 189
Amid kwasu nikotynowego 356, 357,
— — octowego 193
— — sulfanilowego 346
— — o-toluenosulfonowego, utlenianie 349
— — p-toluenosulfonowego 348
Amidy 193
p-Aminobenzenosulfonoamid 346
p-Aminobenzoesan etylu 264
p-Aminoetylobenzenosulfonamid 351
m-Aminofenol 282
o-Aminofenol 283
p-Aminofenol 284
Aminokwasy 197
Aminy 205
N-Amylu octan 256
Analiza chromatograficzna 141
Anestezyna 264
Anilid octowy 185
Anilina 205, 213
Anizol 273
o-Anizydyna 206
Antistrepfin 346
Antrachinon 216
Antyfebryna 195
Antypiryna 359
Aparat Brühla 73
— do oznaczania temperatury krzepnięcia 150
— — pokrywania płytek chromatograficznych 143
— — sublimacji 84
— Soxhleta 118
Aparaty do ekstrakcji 116
— — oznaczania temperatury topnienia 150, 152
Aparatura szlifowa 26
— typowe zestawy 21
— zestaw do bromowania 24
— — — chlorowanie 25
— — — destylacji 45
— — — doprowadzania substancji w sposób ciągły 24
— — — syntezy w atmosferze gazu obojętnego 24
— — — zajęgnięcia ekstraktów 47
Aspiryna 269
Azoksybenzen 250
Barwniki 232
Beckmanna przegrupowanie 186
Benzanilid 185
Benzen 157, 171
Benzenoazo-β-naftol 241
Benzenosulfonylu chlorek 290
Benzhydrol 192
Benzimidazol 365
p-Benzochinon 215
Benzoesan benzylu 268
— metylu 262
Benzofenon 175
Benzoiloglicyna 203
Benzoma 184
Benzokaina 264
Benzydyna 214
Benzylidenoaceton 179
Benzylidenoanilina 213
Benzyloamina 211
S-Benzyloizotiouronowy chlorek 345
Benzylu benzoesan 268
Bezwodnik kwasu 3-nitroftalowego 293
Bromek p-bromofenacylowy 220
— butylu 253
— miedziowy, roztwór 236
— p-nitrobenzylowy 219
p-Bromoacetanilid 225, 226
p-Bromoacetofenon 172
p-Bromoanilina 225, 226
p-Bromoanizol 228
Bromobenzen 221
α-Bromonaftalen 222
p-Bromonitrobenzen 319
p-Bromotoluen 235
n-Butylu octan 255

Chinolina 366
Chinony 215
Chlorek acetylu 284
— benzenosulfonylu 290
— benzoilu 286
— S-benzyloizotiouroniowy 345
— kwasu acetylosalicylowego 289
— — propionowego 285
— miedziawy roztwór 237
— p-nitrobenzoilu 287
— propionylu 285
— o-toluenosulfonylu 291
— p-toluenosulfonylu 291
— wapniowy bezwodny 123
o-Chloroanilina 207
p-Chloroanilina 208
Chlorofenotoks 229
Chloroform 158
Chlorooctan etylu 257
Chlorowcopochodne 218
Chlorowodorek hydrazydu N-dwumetyloglicyny 341
— kwasu p-aminosalicylowego 199
— 4-sulfonoamido-2,4-dwuaminoazobenzenu 247
Chłodnica Liebiga 75
Chłodnice 12
Chłodzenie 19, 76
Chromatografia 91
adsorpcyjna 126
cienkowarstwowa 141
przygotowanie płytek 143
kolumnowa 126
otrzymywanie związków 131
Chromatogram 129
plamy 131
Chromatogram, rozwijanie 129, 144
— — i wymywanie 130
— wywoływanie 144
Chryzoidyna 242
Ciśnienie pomiary 50
Cynamonian etylu 271
Czterochlorek węgla 158

DDT 229
Deflegmator Vigreux 76
— Widmera 77
Deflegmatory 14
Destylacja 43
— frakcja główna 49
— frakcyjna 49
— — pod zmniejszonym ciśnieniem 68
— pod zmniejszonym ciśnieniem 57, 66, 77
— przedgon 43, 44
— substancji stałych 80
— typowe zestawy aparatury 45
— z kolumną Hempla 58
— — parą wodną 86
— — — — przegrzaną 89
Dimedon 182
Ditizon 377
4,4'-Dwuaminodwufenyl 214
Dwuazowanie 244
Dwubenzoil 185
Dwubenzolidenoaceton 181
Dwubenzyloketon 183
Dwuchlorodwufenylotrójchloroetan 229
Dwuchlorowodorek hydrazydu N-dwumetyloglicyny 341
Dwuetylowy szczawian 259
Dwufenyloaceton 183
Dwufenylokarbazon 377
sym-Dwufenylotiomocznik 348
6,7-Dwuhydroksykumaryna 371, 372
2,4-Dwuhydroksy-6-metylopirydyna 363
Dwumetyloamina 201
p-Dwumetyloaminoazobenzeno p'-sulfonian sodowy 244
5,5-Dwumetylo-1,3-cykloheksadion 182
N-Dwumetyloglicynian etylowy 201
5,5-Dwumetylohydantoina 360
Dwumetylowy siarczan 258
— szczawian 260
m-Dwunitrobenzen 318
2,4-Dwunitrochlorobenzen 321
p,p'-Dwunitrodwufenyl 230
2,4-Dwunitrofenylohydrazyna 330
Dwusiarczek węgla bezwodny 160
Dziennik laboratoryjny 186

Ekstrakcja ciągła 115
— eterem 109
— rozcieńczonych roztworów 110
— rozpuszczalnikami polarnymi 119
— substancji stałych 117
Ekstraktor Hannena 119
Ekstrakty alkaliczne 113
— kwaśne 113
— z wilgotnych substancji 120
Ekwiwalenty próbkowe zasadnia 105
Eluatory 136

Gnecwanie 120
Gnidnja 114
Ester etylowy kwasu nikotynowego 360
fenylowy kwasu izonikotynowego 360
Fatty 252
Fiol chinolinty 154
metylowy fenolu 273
fluoflolu 276
α-naftolenolu 274
pirokatechiny 280
oczyszczanie i suszenie 154
Fiolet 273
Fitylu acetooctan 297
chloroctan 257
cyjanooctan 271
octan 254

Fenacetyna 196
p-Fenetydyna 209
Fenol 277
Fenolloftaleina 251
1-Fenylo-2,3-dwumetylopirazolon-5 399
Fenylohydrazyna 334
Fenylometyloketon 170
1-Fenylo-3-metylopirazolon-5 398
Fenyloosazon D-glukozy 376
L-ramnozy 376
Fenylu izocrodanek 380
octan 260
salicylan 267
Formylobenzyloamina 212
Formylomaifanil hydroliza 352
otrzymywanie 351
Frefom pięciotlenek 125
Frakcja główna destylacji 43
Frakcjonowanie 76
Fralloglicyna 204

N-Glikozylo-p-nitroanilina 382
Gwajakol 280

Halogenki acylowe 284
Hallatyna 244
Heterocykliczne układy 353
Homosulfanilloamid 351
Hydrazobenzen 339
Hydrazyna 334
Hydrazyny octan 338
Hydroliza rutyny 375
Hydraxydu N-dwumetyloglicyny chlorowodorek 341
o-Hydroksyacetofenon 187
2-Hydroksychalkon 188
8-Hydroksychinolina 368

Imid kwasu ftalowego 194
kwasu o-sulfonobenzoesowego 348
Imidy 193
Izocrodanek fenylu 380
Izoftalonitryl, pochodne 342

Jodek metylu 252
p-Jodoanilina 227
Jodobenzen 232
Jodoform 248
p-Jodotoluen 234

Komora do rozwijania chromatogramów 144
Kapilary napełnianie 149
sporządzanie 65
Katalizator aktywność 171
Ketonokwasy 294
Ketony 176
Kolba destylacyjna 11
Claisena z deflegmatorem 13
zwykła 13
ssawkowa 61
Kolby trójszyjne 13, 23
Kolejność czynności preparatywnych 161
Kolumna chromatograficzna 132
napełnianie na mokro 134
sucho 137
Kolumna chromatograficzna, deflegmacyjna Widmera 56
z chłodzeniem 56
frakcyjna 49
frakcyjna typu Vigreux 55
Hempla 55
Kofeina 373
Korki 16
— gumowe 16
Kran trójdrożny 64
p-Krezol 279
p-Krezylu octan 261
Krystalizacja 91
— w atmosferze gazu obojętnego 108
— wybór rozpuszczalnika 95
Kryształy, wydzielanie 93
Kwas acetylosalicylowy 269
— p-aminobenzenosulfonowy 313
— p-aminobenzoesowy 198
— 1-amino-2-naftolo-4-sulfonowy 315
— p-aminosalicylowy 199, 200
— antranilowy 197
— barbiturowy 361
— benzoesowy 189, 298
— benzoilobenzoesowy 295
— benzoilomrówkowy 294
— p-bromobenzoesowy 301
— m-chlorobenzoesowy 301
— o-chlorobenzoesowy 238, 299
— — oczyszczanie 311
— p-chlorobenzoesowy 301
— chlorosulfonowy 292
— dwufenowy 240
— dwufenylowy 240
— 3,5-dwunitrobenzoesowy 326
— n-fenyloantranilowy 310
— fenylooctowy 304
— o-jodobenzoesowy 239
— hipurowy 203
— metanilowy 282, 311
— D,L-migdałowy 307
— nikotynowy 353, 354
— o-nitrobenzoesowy 303
— p-nitrobenzoesowy 302
— 3-nitroftalowy 326
— octowy 158
— pikrynowy 325
— siarkowy stężony 127
— sulfanilowy 313
— — zdwuazowany 249
— m-toluilowy 304
— o-toluilowy 303
— p-toluilowy 304
— trans-cynamonowy 309
Kwasu acetylosalicylowego chlorek 289
— p-aminosalicylowego chlorowodorek 199
— ftalowego imid 194
— octowego amid 193
— propionowego chlorek 285
Kwasy aromatyczne 298
— sulfonowe 311
Kwercetyny pięciooctan 375

Lejki Babo 18
— do sączenia na gorąco 12
— — — pod zmniejszonym ciśnieniem 12
— sitowe 99
Ligroina 220

Łaźnia metalowa ze stopem Wooda 18
— olejowa 18, 76
— piaskowa 18
— powietrzna elektryczna 17
— wodna 17

Magnezu siarczan bezwodny 123
Malonylomocznik 361
Manometr Goodego 62
— Macleoda 61
— różnicowy 59, 60
Maifanil 361
Maiudin 354
p-Metyloacetofenon 174
6-Metylo-2-hydroksykumaryna 372
Metylokarbenzon 273
2-Metylo-1,4-naftochinon 217
4-Metylo-2-tiouracyl 304
6-Metylouracyl 363
Metylu benzoesan 262
— jodek 254
— salicylan 266
Mieszadła 21, 22
— uszczelnianie glicerynowe 22
— — rtęciowe 22
— elektromagnetyczne 25
Mieszanie i wytrząsanie 25
Mieszanina chromowa 15
Mieszaniny azeotropowe 50, 52
— eutektyczne 147
— oziębiające 19
Mocznik, pochodne 342

β-Naftolu eter metylowy 276
α-Naftylomocznik 344
β-Naftylu octan 262
p-Nitroanilid octowy 329
m-Nitroanilina 208
p-Nitroanilina 329
o-Nitroanizol 274
Nitrobenzen 317
p-Nitrobenzoesan etylu 263
p-Nitrobenzoilu chlorek 287
o-Nitrochlorobenzen 320
p-Nitrochlorobenzen 237, 320
p-Nitrobenzylowy bromek 219
o-Nitrofenetol 276
o-Nitrofenol 324
p-Nitrofenol 322, 324
o-Nitrofenolan sodowy 275
p-Nitrofenylohydrazyna 336
p-Nitrojodobenzen 319
α-Nitronaftalen 331
p-Nitrozodwumetyloanilina 332
Nitrozometylomocznik 342, 343
α-Nitrozo-β-naftol 333
Nitryl kwasu fenylooctowego 305
— — migdałowego 307

Octan n-amylu 256
— n-butylu 255
— etylu 159, 254
— fenylu 260
— hydrazyny 338
— p-krezylu 261
— β-naftylu 262
Oczyszczanie związków organicznych 103
Oksym benzofenonu 186
Ogrzewanie 17, 75
— do wrzenia 19
Olejek Niobe 262
Oparzenia 35
Oranż metylowy 244
— β-naftolowy 246

Pierwsza pomoc 31
Pięciooctan kwercetyny 375
Pięciotlenek fosforu 125
Pirydyna 159
Płuczki do gazów 14
— izotiomocznika 342
Pochodne hydrazyny 334
— mocznika 342
— tiomocznika 342
Pogon 44
Pomiar ciśnienia 59
Pompa dyfuzyjna rtęciowa 58
— olejowa rotacyjna 58
Pompy próżniowe 58
Porażenie prądem elektrycznym 34
Potasu węglan bezwodny 124
— wodorotlenek 124
Półkoliste gniazda elektryczne 17
Praca laboratoryjna, zasady ostrożności 31
Prontalbin 346
Prontosil album 346
— rubrum 247
Propionylu chlorek 286
Przedgon 43
Przedłużacz Anschütza 73, 79
— dwudzielny z bocznym tubusem 71
— pojęk 73
— z odbieralnikami 75
Przedłużacze 12
Przegrupowanie Beckmanna 186
Przegrzewacz pary 90
Punkt eutektyczny 147
— potrójny 82

Reakcja Cannizzaro 189
— Friedela-Craftsa 170, 172, 174, 175
— Sandmeyera 237
Reduktory 27
Rozdzielacze 13
Rozdzielanie warstw nie mieszających się 111
Rozdzielnik Anschütza 73
Rozpuszczalnik do krystalizacji 94
Roztwory, rozcieńczone ekstrakcja 110
— suszenie 120
Rurki do chlorku wapniowego 12
Rurka kulkowa 85
Rutyna, hydroliza 375

Sacharyna 348
Salicylan fenylu 267
— metylu 266
Salol 267
Siarczan dwumetylowy 258
— magnezowy bezwodny 123
— p-tolilodwuazoniowy roztwór 236
Skaleczenia 35
Skraplanie, wydajność 56
Smar Kapsenberga 27
Sodowy wodorotlenek 124
Sód metaliczny 125
Sól dwuazoniowa roztwór 242
— miedziawa, roztwór amoniakalny 240
Sprzęganie 244, 246
Sublimacja 82
Sublimat 84
Substancje stałe destylacja 80
— — ekstrakcja 117
Sudan I 241
Sulfamylon 351
Sulfonamidy 340
Sulfonohydy 340
4-Sulfonamido-2,4-dwuaminoazobenzenu chlorowodorek 247
Suszenie drogą destylacji 127
— osadów 104
— pod zmniejszonym ciśnieniem 107
— nad żelem krzemowym 105
— w eksykatorach próżniowych 105
Szczawian dwuetylowy 259
— dwumetylowy 260
Szkło laboratoryjne 11
— — chłodnice 12
— — czyszczenie i suszenie 14
— — deflegmatory 14
— — kolba Claisena 13, 70
— — kolby 11
— — krojenie i cięcie 15
— — lejki do sączenia na gorąco 12
— — — — — pod zmniejszonym ciśnieniem 12
— — — sitowe 12
— — płuczki do gazów 14
— — przedłużacze 12
— — rozdzielacze 13
Sześciometylenoczteroamina 381
Szlify stożkowe znormalizowane 26
— złącza 27

Środku suszące 121
— wiążące wodę 122

Technika destylacji z parą wodną 89
Temperatura topnienia 145
— — oznaczanie 148
— wrzenia 41
— — oznaczanie 48
Termometr 29
— Anschütza 30
Termometry kalibrowane 29
Tlenek mezytylu 183
Toluen 175
p-Toluenosulfonian metylu 272
o-Toluenosulfonylu chlorek 291
p-Toluenosulfonylu chlorek 291
Trójbromoanilina 225
Trójbromofenol 224
2,4,6-Trójhydroksyfenylimidyna 381
Trójkąt Perkina 73
2,4,6-Trójnitrotoluen 325
Trójoctan hydroksyhydrochinonu 371

Układy heterocykliczne 353
Urotropina 381
Urządzenie do pochłaniania gazów 288

Wapniowy chlorek bezwodny 123
— tlenek 126
Węglan potasowy bezwodny 124
Witamina PP 350
Wodorotlenek potasowy 124
— sodowy 124
Współczynnik podziału 110
Wydajność reakcji teoretyczna 103
— skraplania 56
Wysalanie 114
Wytrząsanie 25
Wytrząsarka uniwersalna 26

Zależność członienia i temperatury od warunków destylacji 70
Zasady ostrożności w pracy laboratoryjnej 31
Zatrucia 36
Zdwuazowany kwas sulfanilowy 249
Zestaw do destylacji 42
— — — łatwopalnych rozpuszczalników 46
— — — pod zmniejszonym ciśnieniem 72, 74
— — — w skali półmikro 70
— — — z parą wodną 80
— — — — zabezpieczeniem od dostępu wilgoci 45
— — pochłaniania gazów 288
Zestawy do chromatografii 132, 133
— — sublimacji 84
Związki dwuazoniowe 232
— naturalne 373
— nitrowe 317
— nitrozowe 317
— organiczne oczyszczanie 40
— — — przez destylację 41

BIBLIOTEKA CHEMICZNA